



# Incorporation de bore dans des films minces de "Diamond-Like Carbon" : élaboration par ablation laser pulsée et caractérisation

Aurélien Sikora

## ► To cite this version:

Aurélien Sikora. Incorporation de bore dans des films minces de "Diamond-Like Carbon" : élaboration par ablation laser pulsée et caractérisation. Matériaux. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2009. Français. NNT : . tel-00751337

**HAL Id: tel-00751337**

**<https://theses.hal.science/tel-00751337>**

Submitted on 13 Nov 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Jean Monnet de Saint-Étienne

Ecole doctorale : Science, Ingénierie, Santé

## **THÈSE**

**présentée pour obtenir le grade de**

**DOCTEUR EN SCIENCES**

**Spécialité : Science et Génie des matériaux**

**par**

**Aurélien SIKORA**

### **Incorporation de bore dans des films minces de « diamond-like carbon » : élaboration par ablation laser pulsé et caractérisations**

Présentée et soutenue publiquement le 06 Novembre 2009

Président : Y. OUERDANE                      Université Jean Monnet (LHC)

Rapporteurs : C. GODET                      Université de Rennes

E. MILLON                      Université d'Orléans

Examineurs : C. CHAMPEAUX              Université de Limoges

J.C. SANCHEZ-LOPEZ              ICM (Sevilla)

F. GARRELIE                      Université Jean Monnet (LHC)

C. DONNET                      Université Jean Monnet (LHC)

Membre de l'Institut Universitaire de France

Invités : C. GUERRET                      Ecole Centrale de Lyon (LTDS)

O. BOURGEOIS                      Institut Néel



## *Remerciements*

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire Hubert Curien (LHC) de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne. Je remercie Florent Pigeon, directeur du LHC, de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Cette thèse a été dirigée par M. Christophe Donnet et Mme Florence Garrelie. Je les remercie vivement pour leur choix, leur aide et leur encadrement que j'ai beaucoup appréciés.

Je remercie Messieurs Christian Godet et Eric Millon pour l'intérêt qu'ils ont accordé à mon travail en acceptant d'être rapporteur ainsi que M. Youcef Ouerdane, Mme Corinne Champeaux et M. Juan Carlos Sánchez-López qui m'ont fait l'honneur de faire partie de mon jury.

J'exprime toute ma gratitude à la région Rhône Alpes qui a soutenu financièrement ma thèse.

J'ai bénéficié de l'aide et des conseils de très nombreuses personnes au sein du LHC. Je tiens donc à remercier spécialement Anne-Sophie Loir pour son aide considérable et Jean-Yves Michalon sans qui il n'y aurait pas eu de spectres Raman à analyser et qui m'a dépanné de nombreuses fois pour l'azote. J'en profite pour remercier vivement le laboratoire, et notamment Youcef Ouerdane, pour s'être procuré ce super spectroscopie Raman multi longueurs d'onde. Je voudrais également remercier Gérard Bernaud pour les pièces qu'il a fabriquées, Nicolas Faure pour les belles images MEB qu'il a réussi à obtenir et Francis Vaucanson pour les analyses IR qui n'ont malheureusement pas été fructueuses.

Je remercie également pour leur aide et leurs conseils François Rogemond, Aziz Boukenter, Razvan Stoian, François Goutaland, Stéphanie Raynaud, Francis Vaucanson, Christelle Pareige, Cyril Mauclair, Jean-Philippe Colombier, Emmanuel Marin, Eric Sigronde, Thierry Murgues, Jean-Claude Pommier, sans oublier l'équipe informatique et le personnel administratif sans qui il y aurait un blocage général du laboratoire.

Ces 3 ans auraient été moins agréables sans la présence des autres doctorants du laboratoire. Je voudrais donc remercier Emilie Gamet, Benjamin Dusser, David Bruneel et Sebastien Landon.

Cette thèse s'est effectuée en collaboration avec l'institut Néel de Grenoble et le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS) de l'Ecole Centrale de Lyon. Je voudrais remercier notamment Christelle Guerret, Julien fontaine, Michel Belin, Piero Paolino, Béatrice Vacher du LTDS et Olivier Bourgeois, Jean-Luc Garden, Alexandre Berkesse, Hossein Ftouni et Emmanuel André de l'institut Néel.

Je tiens également à remercier l' « équipe XPS » de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, Vincent Barnier et Pierre Passet, ainsi que Jean-Noël Rouzaud de l'Ecole Normale Supérieure de Paris pour le temps précieux qu'il a consacré avec moi sur les images HRTEM.

Ce travail s'est également fait en collaboration avec l'Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla pour les mesures EELS. Je remercie donc Juan Carlos Sánchez-López et son collègue T.C. Rojas.

Je voudrais remercier spécialement Matthieu Guillermin qui m'a supporté durant ces 3 années et qui m'a beaucoup aidé.

Enfin, je remercie ma famille pour son soutien.

## Table des matières

<b>TABLE DES MATIERES .....</b>	<b>5</b>
GLOSSAIRE .....	8
NOMENCLATURE .....	8
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE.....</b>	<b>11</b>
I.1 LE BORE .....	13
I.2 LES FORMES ALLOTROPIQUES DU CARBONE .....	15
I.3 LES DIAMOND-LIKE CARBON (DLC) .....	18
I.4 METHODES D'ELABORATIONS DES COUCHES MINCES DE DLC .....	20
<i>I.4.1 Dépôts par voie chimique.....</i>	<i>20</i>
I.4.1.1 Chemical Vapour Deposition .....	20
I.4.1.2 Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD) .....	20
I.4.1.3 Plasma-Immersion Ion-Processing (PIIP) .....	21
<i>I.4.2 Dépôts par voie physique .....</i>	<i>21</i>
I.4.2.1 L'évaporation sous vide .....	21
I.4.2.2 La pulvérisation cathodique (sputtering).....	22
I.4.2.3 Faisceau d'ions sélectionnés en masse .....	23
I.4.2.4 L'arc cathodique.....	23
I.4.2.5 L'ablation laser .....	24
I.5 LES COUCHES DE CARBONE DOPEES OU ALLIEES.....	31
<i>I.5.1 Les couches de carbone dopées ou alliées (sans bore).....</i>	<i>31</i>
<i>I.5.2 Les couches de carbone dopées au bore (a-C :B).....</i>	<i>32</i>
I.6 CONCLUSION .....	34
<b>CHAPITRE 2 : METHODES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>35</b>
II.1 DISPOSITIFS DE DEPOT PAR ABLATION LASER .....	37
<i>II.1.1 Enceinte de dépôt .....</i>	<i>37</i>
<i>II.1.2 Dispositif de dépôt par ablation laser femtoseconde .....</i>	<i>38</i>
<i>II.1.3 Dispositif de dépôt par ablation laser nanoseconde .....</i>	<i>40</i>
<i>II.1.4 Détermination de la fluence laser .....</i>	<i>40</i>
<i>II.1.5 Paramètres d'élaboration .....</i>	<i>43</i>
II.1.5.1 Choix des substrats .....	43
II.1.5.2 Nettoyage des substrats .....	43
II.1.5.3 Etalonnage des vitesses de dépôt .....	44
II.1.5.4 Réalisation des couches minces de DLC dopées au bore.....	45
II.2 CARACTERISATION ANALYTIQUE ET STRUCTURALE .....	47
<i>II.2.1 Techniques de caractérisation physico-chimiques.....</i>	<i>50</i>
II.2.1.1 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....	50
II.2.1.2 Spectroscopie Raman .....	51

II.2.1.3	Spectroscopie des pertes d'énergie d'électrons (EELS).....	55
II.2.1.4	Microscopie électronique à transmission (TEM) .....	56
II.2.1.5	Microscopie électronique à transmission filtrée en énergie (EFTEM) .....	56
II.2.2	<i>Techniques de caractérisation morphologique</i> .....	58
II.2.2.1	Microscopie électronique à balayage (SEM) .....	58
II.2.2.2	Microscopie à Force Atomique (AFM) et résiscope .....	59
II.3	CARACTERISATION DES PROPRIETES ELECTRIQUES.....	61
II.3.1	<i>Mesure 4 fils</i> .....	61
II.3.2	<i>Calcul de la résistivité</i> .....	62
II.3.3	<i>Préparation des échantillons</i> .....	62
II.3.4	<i>Dispositif de mesure</i> .....	63
II.4	PROPRIETES MECANQUES ET COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE .....	64
II.4.1	<i>Mesures de dureté et de module d'élasticité</i> .....	64
II.4.2	<i>Triboscopie</i> .....	67

### **CHAPITRE 3 : CARACTERISATIONS ANALYTIQUES ET NANOSTRUCTURALES DES FILMS DE DLC PURS ET DOPEES ..... 69**

III.1	MORPHOLOGIE DE SURFACE .....	71
III.1.1	<i>Observations par microscopie électronique à balayage</i> .....	71
III.1.1.1	Films déposés par PLD fs.....	71
III.1.1.2	Films déposés par PLD ns .....	72
III.1.2	<i>Analyse par microscopie à force atomique (AFM)</i> .....	74
III.1.2.1	Films déposés par PLD fs.....	74
III.1.2.2	Films déposés par PLD ns .....	75
III.1.3	<i>Conclusion</i> .....	76
III.2	STRUCTURE DES COUCHES DE DLC PURS ET DOPEES.....	77
III.2.1	<i>Etude structurale par TEM filtré en énergie (EFTEM)</i> .....	77
III.2.1.1	Etude du film de ns-DLC .....	77
III.2.1.2	Etude du film de fs-DLC .....	82
III.2.1.3	Bilan de la caractérisation par EFTEM .....	85
III.2.2	<i>Etude structurale par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons</i> .....	87
III.2.2.1	Etude à faible perte d'énergie.....	87
III.2.2.2	Etude ELNES du bore et du carbone.....	89
III.2.2.3	Bilan de l'analyse EELS .....	90
III.2.3	<i>Etude structurale par spectroscopie Raman multi longueur d'onde</i> .....	91
III.2.3.1	Généralités sur la spectroscopie Raman du carbone .....	91
III.2.3.2	Méthode de déconvolution .....	92
III.2.3.3	Etudes de couches de DLC pures .....	93
III.2.3.4	Etudes des couches de DLC dopées .....	102
III.2.3.5	Bilan de la caractérisation par spectroscopie Raman .....	107
III.2.4	<i>Etude par spectroscopie des photo électrons X</i> .....	108
III.2.4.1	Méthode de déconvolution .....	108
III.2.4.2	Etude des couches de bore pur .....	108
III.2.4.3	Etude des couches de DLC dopés .....	111
III.2.4.4	Bilan de la caractérisation XPS .....	113
III.2.5	<i>Etude par microscopie électronique à transmission haute résolution</i> .....	114
III.2.5.1	Bore déposé par PLD fs .....	114
III.2.5.2	Bore déposé par PLD ns .....	115
III.3	CONCLUSION .....	118

<b>CHAPITRE 4 : PROPRIETES FONCTIONNELLES DES COUCHES .....</b>	<b>119</b>
IV.1 CARACTERISATIONS ELECTRIQUES .....	121
IV.1.1 Résistivité .....	121
IV.1.2 Coefficient de résistance en température .....	123
IV.1.3 Modèle de conduction .....	124
IV.1.4 Conclusion.....	125
IV.2 PROPRIETES MECANQUES .....	126
IV.2.1 Nanoindentation .....	126
IV.2.1.1 Mesures de dureté et de module d'élasticité .....	126
IV.2.1.2 Estimation du taux d'hybridation $sp^3$ .....	131
IV.2.1.3 Estimation de la masse volumique des films de DLC.....	131
IV.2.1.4 Conclusion.....	132
IV.2.2 Evaluation des contraintes dans les couches .....	133
IV.3 CARACTERISATION TRIBOLOGIQUE .....	136
IV.3.1 Comportement tribologique du fs-DLC pur .....	136
IV.3.2 Comportement tribologique du fs-DLC dopé.....	138
IV.3.3 Comportement tribologique du ns-DLC pur .....	139
IV.3.4 Comportement tribologique du ns-DLC dopé.....	141
IV.3.5 Conclusion.....	142
IV.4 CONCLUSION SUR L'ETUDE DES PROPRIETES FONCTIONNELLES .....	143
 <b>CHAPITRE 5 : PHENOMENES D'EXTREME SURFACE.....</b>	 <b>145</b>
V.1 MISE EN EVIDENCE PAR MESURE ELECTRIQUE .....	146
V.2 MISE EN EVIDENCE PAR TRIBOSCOPIE .....	149
V.2.1 Etude du film de fs-DLC.....	149
V.2.2 Etude du film de ns-DLC .....	150
V.2.3 Discussion .....	151
V.3 ANALYSE PAR RESISCOPE .....	152
V.3.1 Analyse avant usure du film de fs-DLC.....	152
V.3.2 Analyse après usure du film de fs-DLC.....	153
V.3.3 Comparaison des films après RIE.....	155
V.3.4 Conclusion.....	157
V.4 DISCUSSION ET CONCLUSION .....	157
 <b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	 <b>159</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>163</b>
<b>ANNEXES: Publications dans le cadre de cette étude.....</b>	<b>173</b>



## ***Glossaire***

**AES** Auger Electrons Spectroscopy  
**AFM** Atomic Force Microscope  
**CVD** Chemical Vapour Deposition  
**DLC** Diamond Like Carbon  
**ECWR** Electron Cyclotron Wave Resonance  
**EDS** Energy Dispersive X-ray Spectrometry  
**EELS** Electron Energy Loss Spectroscopy  
**EFTEM** Energy Filtered Transmission Electron Microscopy  
**ELNES** Electron Energy-Loss Near-Edge Structure  
**EPMA** Electron Probe Micro Analysis  
**ERDA** Elastic Recoil Detection Analysis  
**FCVA** Filtered Cathodic Vacuum Arc  
**FIB** Focused Ion Beam  
**FTIR** Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy  
**FWHM** Full Width Half Maximum  
**GIXRD** Grazing Incidence X-Ray Diffraction  
**IBAD** Ion Beam Assisted Deposition  
**MSIB** Mass Selected Ion Beam deposition  
**MWCVD** Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition  
**NMR** Nuclear Magnetic Resonance  
**NRA** Nuclear Reaction Spectroscopy  
**PECVD** Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition  
**PIIP** Plasma Immersion Ion Processing  
**PLD** Pulsed Laser Deposition  
**PSII** Plasma Source Ion Implantation  
**PVD** Physical Vapour Deposition  
**RBS** Rutherford Backscattering Spectroscopy  
**RIE** Reactive Ion Etching  
**SAD** Selected Area Diffraction  
**SEM** Scanning Electron Microscopy  
**STM** Scanning Tunnelling Microscope  
**TEM** Transmission Electron Microscopy (HRTEM: High Resolution TEM)  
**XANES** X-ray Absorption Near Edge Structure  
**XPS** X-ray Photoelectron Spectroscopy  
**XRD** X-ray Diffraction

## ***Nomenclature***

**Fs-DLC**: film de DLC élaboré par ablation laser de durée d'impulsion femtoseconde.  
**Fs-B** : film de bore élaboré par ablation laser de durée d'impulsion femtoseconde.  
**X-Fs** : film de DLC dopé au bore, pour une concentration en épaisseur de X%, élaboré par ablation laser de durée d'impulsion femtoseconde.  
**Ns-DLC** : film de DLC élaboré par ablation laser d'impulsion nanoseconde.  
**Ns-B** : film de bore élaboré par ablation laser de durée d'impulsion nanoseconde.  
**X-Ns** : film de DLC dopé au bore, pour une concentration en épaisseur de X%, élaboré par ablation laser de durée d'impulsion nanoseconde.

## **Introduction générale**

Les films de carbone amorphe adamantin, noté « Diamond-Like Carbon » (DLC), sont très étudiés et largement employés dans l'industrie. En effet, l'ensemble de leurs propriétés et leur coût très attractif en font un matériau de choix pour de nombreuses applications. Ces films possèdent une structure proche du diamant du fait de leur teneur importante en liaisons hybridées  $sp^3$ . Ainsi, ils présentent une haute dureté (jusqu'à 80 GPa), une forte résistivité (jusqu'à  $10^{14}$  Ohm.cm), une bonne transparence optique et sont inertes chimiquement [1]. De plus, les films de DLC possèdent généralement un faible coefficient de frottement ( $\sim 0,1$  [2]) couplé à une résistance à l'usure élevée. Dans certaines conditions, certains types de DLC permettent même d'atteindre des propriétés de supraglissement [3] (quasi absence de frottement).

En dopant ou en alliant les films de DLC à divers éléments chimiques, il est possible d'améliorer ou de modifier de façon contrôlée ses propriétés. De plus, le dopage permet de conférer de nouvelles fonctionnalités au film de DLC. On peut, par exemple, rendre la surface du film hydrophobe en ajoutant du fluor [4].

La modification des propriétés électroniques des DLC est très étudiée. En effet, la faible mobilité des porteurs de charge constitue un verrou technologique empêchant l'utilisation des films de DLC dans les systèmes électroniques [5]. Par conséquent, le contrôle précis de la résistivité fait l'objet de nombreuses recherches. Parmi tous ces travaux, des essais de dopage, c'est-à-dire une augmentation contrôlée de la conductivité par l'insertion d'hétéroatomes, sont effectués. Les films de DLC étant amorphes, les mécanismes menant au changement de conductivité sont complexes. Les éléments dopants les plus souvent utilisés sont le bore, le phosphore et l'azote.

De nombreuses techniques d'élaboration de ces couches minces existent. Parmi celles-ci, le dépôt par ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD) s'est révélé comme un procédé possédant de nombreux avantages. Il consiste à « vaporiser », grâce à la lumière focalisée d'un laser, une cible constituée généralement du matériau que l'on veut obtenir sous forme de couche mince. La matière est éjectée dans un panache plasma d'ablation et est déposée sur un substrat placé en vis à vis. Le procédé PLD permet généralement le transfert congruent de matière, c'est-à-dire le dépôt d'un matériau de même composition (stoechiométrie) que la cible. Il permet également l'éjection d'espèces dont l'énergie cinétique est élevée et est modifiable en changeant les paramètres du procédé. Ce dernier point est important car, dans le cas du carbone, l'énergie des espèces éjectées conditionne la teneur en sites  $sp^3$  et donc les propriétés du film [1]. Dans les années 80, des laser à impulsion ultrabrève ( $< 5.10^{-13}$  s), dits laser femtoseconde, ont commencé à être utilisés. Du fait de la brièveté de leur impulsion, ils permettent d'obtenir des densités de puissances plus importantes que les laser utilisés classiquement (jusque  $10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>) tout en amoindrissant considérablement les effets thermiques.

Dans cette étude, nous nous intéressons aux films de DLC purs et dopés au bore élaborés par PLD nanoseconde et femtoseconde, moyen d'élaboration peu étudié ou inédit dans le cas de la PLD fs. L'insertion du bore a pour but d'apporter de nouvelles fonctionnalités au DLC. L'objectif est, dans un premier temps, de caractériser les films de DLC purs et dopés afin de mieux comprendre l'influence du procédé sur leurs structures et leurs propriétés. Dans un second temps, le but est d'identifier les potentialités d'utilisation des

films de DLC purs et dopés au bore dans les microcapteurs tels que les thermomètres résistifs. En effet, il y a une demande croissante pour des thermomètres plus sensibles.

Ce travail s'est effectué en collaboration avec plusieurs partenaires dans le cadre du programme « CIBLE 2006 » cofinancé par la région Rhône-Alpes et complété par le programme ANR Blanc SENSOCARB 2007 : le Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes (UMR 5513) de l'Ecole Centrale de Lyon spécialisé dans les mesures tribologiques et mécaniques et l'équipe Thermodynamique des petits systèmes de l'Institut Néel (CNRS-UPR 5051) de Grenoble.

Cette thèse s'articule en cinq parties. Dans le premier chapitre, les différentes formes du bore et du carbone seront présentées. Ce chapitre traite également des DLC et des avantages et inconvénients des nombreuses techniques d'élaboration. Il se focalisera notamment sur la technique de dépôt par ablation laser employée dans cette étude. Ce chapitre propose également un état de l'art sur les films de DLC purs et dopés.

Le second chapitre détaille la démarche expérimentale employée et expose les différents outils qui ont été nécessaires pour cette étude. Il présente tout d'abord la méthode d'élaboration des films de DLC purs et dopés au bore ainsi que les deux lasers utilisés. Il présente ensuite les différentes méthodes de caractérisation qui ont été nécessaires pour connaître la structure et les propriétés des films. Ceux-ci sont complexes à analyser car ils sont sous forme de couches très minces ( $<1\text{ }\mu\text{m}$ ), ils sont amorphes et sont constitués d'éléments légers de masse atomique proche.

L'étude structurale et morphologique des films de DLC purs et dopés est présentée dans le troisième chapitre. Les films obtenus par PLD fs et ns seront comparés et caractérisés en fonction de leur concentration en bore.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des propriétés électriques, mécaniques et du comportement tribologique des films. Il s'agit en priorité de connaître le comportement électrique des films de DLC purs et dopés en fonction de la température afin d'en déduire leur mode de conduction. Ce chapitre traite également de l'évaluation des performances des films pour la thermométrie. Les caractéristiques mécaniques et tribologiques sont aussi présentées, afin de situer au mieux nos films parmi les DLC largement étudiés dans la littérature pour leurs propriétés mécaniques, leur aptitude au faible frottement et leur résistance à l'usure.

La dernière partie s'attache à discuter des phénomènes de surface qui n'ont pas pu être mis en évidence dans le chapitre 4. Le troisième chapitre montrera en effet que les films sont hétérogènes en épaisseur, notamment à leur extrême surface. Une étude spécifique de la surface s'avère donc nécessaire. Pour cela, un couplage original entre mesures électriques, tribologiques et AFM conducteur (résiscope) a été mis en œuvre. Les différentes hypothèses expliquant les résultats obtenus seront discutées en se basant sur les structures mises en évidence dans le chapitre 3 et les caractérisations électriques et tribologiques présentées dans le chapitre 4.

Cette thèse vise à mieux comprendre, grâce à une approche interdisciplinaire d'analyse et de caractérisation, les relations entre la structure, les propriétés et les procédés employés pour élaborer les films de DLC purs ou dopés au bore. La grande flexibilité du procédé PLD permet le contrôle de la teneur en hétéroatome et de la nanostructure des films. Ce procédé offre donc de larges potentialités en matière de composition élémentaire ou structurale. Des films de structure variable peuvent ainsi être obtenus et analysés, permettant ainsi d'élargir nos connaissances de ce type de couches. La méthodologie employée pourrait être étendue en particulier à d'autres types d'hétéroatomes.

## **Chapitre 1 : Contexte de l'étude**



Le diamant présente un ensemble de propriétés très attractives : très haute dureté, conduction thermique importante et inertie chimique [6]. C'est en essayant de le synthétiser que sont apparues les premières couches de diamond-like carbon (DLC). Ce matériau présente des propriétés comparables mais inférieures au diamant. Il possède notamment de faibles coefficients de frottements et une très haute dureté. Grâce à son faible prix de revient et ses propriétés, les DLC ont trouvé leur place dans l'industrie. Ils sont utilisés pour protéger les disques durs [7], pour accroître la performance des lames de rasoir [8], pour les pièces de moteur [9], en tant que revêtements de prothèses médicales [10], dans les MEMS [11] ou encore pour améliorer le stockage des boissons [12]. Depuis plusieurs années, les chercheurs tentent d'élargir ses propriétés en dopant ou en alliant le DLC avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. De nombreux éléments ont été testés mais peu d'études existent concernant le dopage au bore, élément pourtant largement employé pour contrôler la conductivité du diamant [13].

Ce chapitre présente les deux éléments atomiques utilisés pour élaborer les couches minces étudiées dans le cadre de ce travail: le carbone et le bore. Les principales techniques d'élaboration des DLC seront également abordées, notamment le dépôt par ablation laser. A ce jour, en dehors de nos travaux, aucun article concernant le dopage au bore par ablation laser d'impulsion femtoseconde (PLD fs) n'a été publié. Les différentes propriétés des DLC dopés ou alliés seront ensuite passées en revue en nous focalisant notamment sur l'effet de l'insertion du bore.

## **I.1 Le bore**

Le bore, situé juste avant le carbone dans la classification périodique des éléments, a été isolé dès 1808 mais recèle encore bien des mystères. Son diagramme de phases n'est pas parfaitement connu [14,15] et la nature de sa structure la plus stable fait encore l'objet de recherches [15,16,17]. Comme le carbone, il possède de nombreuses formes allotropiques. Pas moins de 16 formes allotropiques ont été répertoriées à ce jour [16]. Cependant, on considère que seules trois formes cristallines correspondent à l'élément pur [18]. Les deux principales phases s'organisent dans une structure rhomboédrique : la première, appelée alpha rhomboédrique ( $\alpha$ -B<sub>12</sub> ou  $\alpha$ -R), est la structure la plus simple; la seconde, appelée bêta rhomboédrique ( $\beta$ -B<sub>105</sub> ou  $\beta$ -R) [19], est la structure considérée comme la plus stable, du moins à haute température. Toutes les structures de bore, y compris le bore amorphe [20,21], sont essentiellement constituées par un empilement d'icosaèdres B<sub>12</sub> [22]. Néanmoins, ce n'est pas un solide moléculaire car les liaisons intericosaédriques sont aussi fortes que les liaisons intraicosaédriques [23]. La forme  $\beta$ -R est une des structures cristallines les plus compliquées existantes pour un élément simple puisqu'il faut 105 atomes pour constituer sa maille élémentaire [15]. La forme  $\alpha$ -R en requiert seulement 12. Ces deux structures sont représentées sur la Figure I-1. Dans la structure  $\beta$ -R, tous les sites atomiques ne sont pas équivalents. En effet, les sites B(13) ont 73,4% de chance d'être occupés [24]. Les atomes de bore manquants occupent les sites B(16) avec une probabilité de 26,6%. Il existe également d'autres formes allotropiques comme les structures quadratiques  $\alpha$  [25] et  $\beta$  [26], appelées également  $\alpha$  ( $\alpha$ -T) et  $\beta$  tétraogonales ( $\beta$ -T).

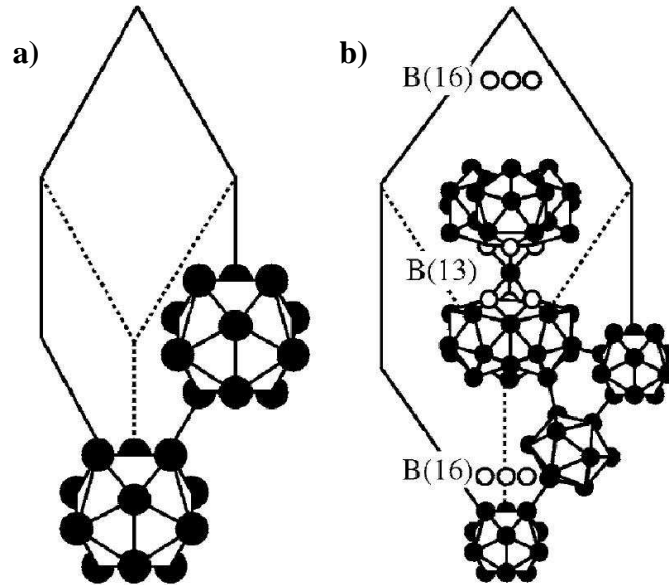


Figure I-1 : structures alpha rhomboédrique (a) et bêta rhomboédrique (b) du bore (d'après Masago *et al.* [15]). Les cercles blancs indiquent les sites partiellement occupés.

Le bore possède trois électrons de valences ( $1s^2 2s^2 2p^1$ ). Or, dans les structures décrites sur la Figure I-1, l'atome de bore est lié à cinq ou six atomes voisins (la coordination s'élève à 5,5 dans la structure alpha et 6,4 dans la structure bêta [15]). Pour cela, il est obligé de partager un électron de valence avec deux autres atomes et ainsi former une liaison à trois centres. Dans ce type de liaison covalente, deux électrons sont partagés entre trois atomes pour les lier. Il existe également des liaisons à deux centres entre certains icosaèdres de la maille. Les deux types de liaisons sont illustrés sur la Figure I-2.

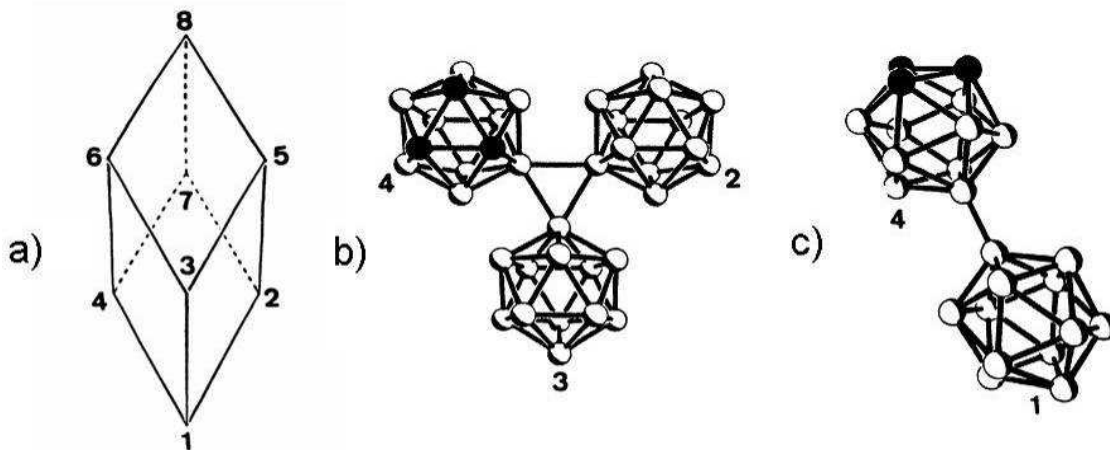


Figure I-2 : a) maille primitive de la structure alpha rhomboédrique du bore, les icosaèdres se situent aux différents sommets ; b) liaison à trois centres entre les icosaèdres situés aux nœuds 4, 2 et 3 ; c) liaison à deux centres entre les icosaèdres situés aux nœuds 4 et 1 (d'après Beckel *et al.* [27]).

Le bore est considéré comme un métalloïde, c'est-à-dire un élément semi métallique dont les propriétés physiques et chimiques sont intermédiaires entre un métal et un non métal. Il est utilisé comme dopant de type p dans l'industrie de la microélectronique. De plus, il présente des propriétés physiques remarquables puisqu'il possède une haute température de fusion ( $2450^{\circ}\text{C}$ ) et est considéré comme plus dur que le corindon, plus résistant que l'acier et plus léger que l'aluminium [28]. Enfin, il devient supraconducteur sous haute pression (160

GPa) [29]. Il est utilisé en association avec d'autres éléments pour former des matériaux très durs ( $B_4C$ , BN,  $BC_5$  [30]), des supraconducteurs ( $MgB_2$ ,  $T_C = 39$  K [31]), et des composants pour l'électronique de haute puissance ( $LaB_6$ ) [32]. Les caractéristiques et les propriétés du bore rhomboédrique sont présentées sur le Tableau I-1.

Structure	$\alpha$ -Rhomboédrique	$\beta$ -Rhomboédrique
Paramètre de maille $a_0$ (Å)	5,057	10,145
Paramètre de maille $\alpha$ (°)	58,06	65,17
Nombre d'atomes par maille	12	105
Densité atomique ( $\text{\AA}^{-3}$ )	0,1373	0,1278
Masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	2,45	2,326
T Debye (K)	1430	1200-1300
Conductivité thermique ( $\text{W.cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	0,01 [22]	0,155-0,276 [22]
E gap (eV)	2 [22]	1,6 [22]
Résistivité ( $\text{Ohm.cm}$ )	?	$10^6$ - $10^7$
Module de compressibilité (GPa)	213-224	185-210
Dureté (GPa)	42 [33]	45 [33]

Tableau I-1 : caractéristiques et propriétés du bore  $\alpha$  et  $\beta$  rhomboédrique (d'après Masago *et al.* [15]).

## I.2 Les formes allotropiques du carbone

Le carbone est sûrement un des éléments atomiques les plus intéressants. Ce n'est pas le plus abondant sur Terre mais il est présent dans plus de 90% des composés chimiques connus [34]. Il se distingue également par sa capacité à exister sous de nombreuses formes allotropiques : le graphite, le diamant, les fullerènes et les nanotubes. Ces formes se différencient par leurs propriétés, leurs structures et leurs liaisons chimiques.

Le carbone est le sixième élément du tableau périodique de Mendeleïev. Il possède quatre électrons sur sa couche externe ( $2s^2 2p^2$ ). Par hybridation de ses orbitales s et p, il peut former trois types de liaisons appelés  $sp^1$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ , présentées sur la Figure I-3.

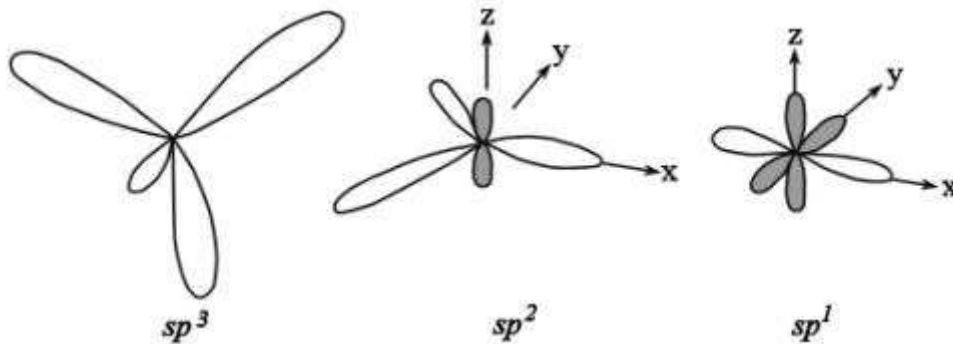


Figure I-3 : hybridations carbonées  $sp^3$ ,  $sp^2$  et  $sp^1$ .

Dans la configuration  $sp^3$ , chacun des quatre électrons de valence forme une liaison « simple » dirigée vers les extrémités d'un tétraèdre. Dans ce cas, l'atome est tétravalent : il peut se lier de façon covalente à quatre atomes voisins. Le diamant est constitué de ce type de liaison. Les liaisons covalentes qui le constituent sont fortes. Il en ressort des propriétés mécaniques exceptionnelles puisque le diamant est considéré comme le matériau le plus dur. De plus, il possède une large bande interdite de 5,5 eV, la plus haute densité atomique, la plus grande conductivité thermique et le coefficient d'expansion thermique le plus faible [35]. Le diamant est métastable à température et à pression ambiantes. Il peut cristalliser dans les systèmes cubiques (cf. Figure I-4) et hexagonaux (lonsdaléite) [6,36]. En portant le diamant à



une température suffisamment élevée (2100°C à pression ambiante), il se transforme en son polymorphe le plus stable : le graphite.

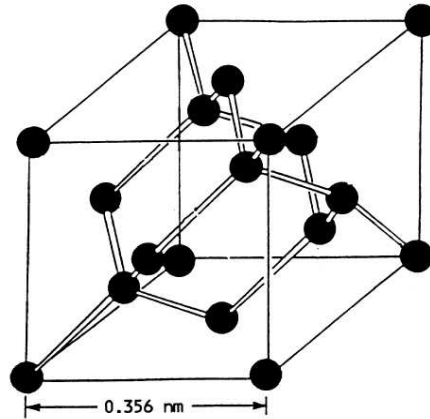


Figure I-4 : représentation de la structure cubique du diamant (d'après Bhushan [37]).

Dans la configuration  $sp^2$  ou « double liaison » planaire, trois électrons servent à former des liaisons  $\sigma$  dirigées vers les extrémités d'un triangle. Le quatrième électron forme une orbitale  $\pi$  perpendiculaire au plan des liaisons  $\sigma$ . Dans ce cas, l'atome est trivalent. Il forme trois liaisons planaires fortes avec trois atomes voisins et deux liaisons faibles. Le graphite est constitué de ce type de liaison. Cela se répercute sur ses propriétés mécaniques. Le graphite est en effet construit comme un empilement de feuillets. Les liaisons qui constituent le feuillet sont fortes ( $\sigma$ ) mais les liaisons inter feuillets sont faibles (Van der Waals). Par conséquent, le graphite est fragile, les feuillets pouvant glisser les uns sur les autres. Le graphite est la forme la plus stable du carbone à pression et température ambiantes. Il cristallise couramment sous forme hexagonale (cf. Figure I-5) mais il existe également une forme instable rhomboédrique [6].

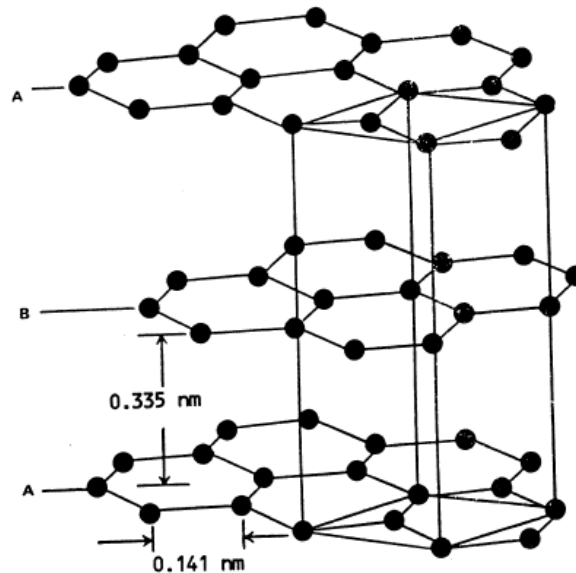


Figure I-5 : représentation de la structure hexagonale du graphite (d'après Bhushan [37]).

Depuis quelques années, l'attention se porte sur l'étude des feuillets du graphite seuls, le graphène, qui présente des propriétés prometteuses. En effet cette structure du carbone en deux dimensions possède une haute mobilité électronique : 20000  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , ce qui est un ordre de grandeur plus important que celle des transistors de silicium récents [38].

Dans la configuration  $sp^1$  ou « triple liaison », seulement deux électrons contribuent à former deux liaisons fortes  $\sigma$  diamétralement opposées. Les deux autres électrons occupent des orbitales  $\pi$  dans le plan orthogonal à l'axe de la liaison  $\sigma$ . On retrouve ce type de liaisons dans certaines molécules telles que les polyynes (cf. Figure I-6).



Figure I-6 : molécule de la famille des polyynes.

Depuis les années 80, d'autres formes allotropiques du carbone ont été découvertes : les fullerènes et les nanotubes.

Les fullerènes ont été découverts en 1985 lors de recherches sur la nucléation du carbone dans les gaz interstellaires [39]. Les fullerènes ont été nommés ainsi en hommage à l'architecte Buckminster Fuller qui conçut le dôme géodésique. En vaporisant du graphite avec un laser, Kroto *et al.* [39] découvrirent une molécule dont la masse correspondait à 60 atomes de carbones. Il existe des fullerènes de différentes tailles et de formes allant de sphérique à icosaédrique, les plus grosses atteignent 540 atomes (cf. Figure I-7). Dans le cas du  $\text{C}_{60}$ , les atomes de carbone sont disposés aux sommets d'un polyèdre régulier de 0,7 nm de diamètre et dont les facettes sont des hexagones et des pentagones. L'hybridation des liaisons n'est pas fixe et consiste en une modification de la liaison  $sp^3$  et  $sp^2$ . Le degré d'hybridation dépend du nombre d'atomes de la molécule [6]. Plus le nombre d'atomes est grand, plus l'hybridation va tendre vers celle du graphite (qui peut être considéré ici comme un fullerène de taille infinie).

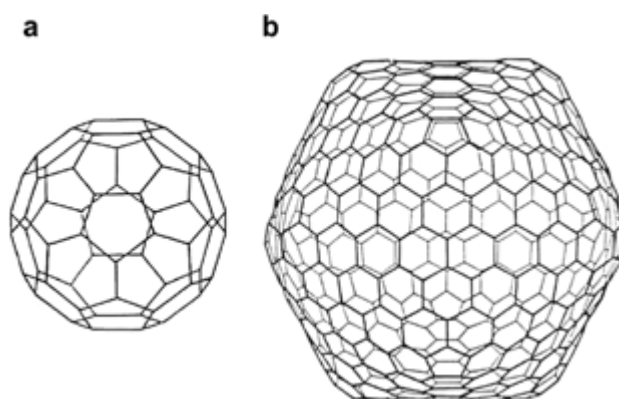


Figure I-7 : représentation du  $\text{C}_{60}$  (a) et du  $\text{C}_{540}$  (b).

Les nanotubes peuvent être considérés comme des fullerènes cylindriques. Ils ont été découverts en 1991 par Iijima qui observait au microscope électronique des sous produits de synthèse des fullerènes [40]. Il les a décrits comme étant des objets tubulaires fermés en leurs extrémités et constitués de carbone cristallisé (cf. Figure I-8). Ils peuvent avoir un diamètre compris entre 1 à 10 nm et mesurer plusieurs microns de longueur.

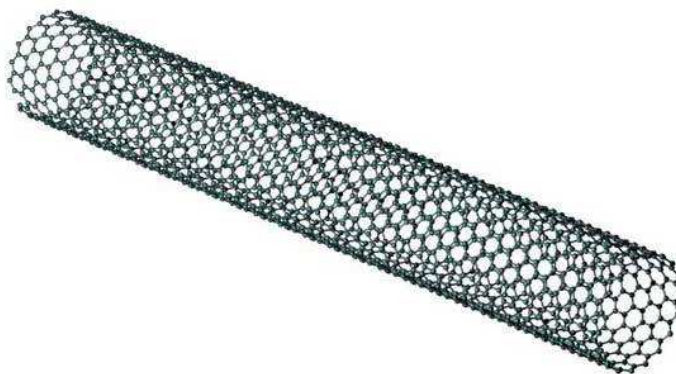


Figure I-8 : représentation d'un nanotube de carbone.

Toutes les formes de carbone décrites ci-dessus sont ordonnées. Il existe également des formes de carbone amorphes dont font partie les Diamond-Like Carbon (DLC).

### ***1.3 Les Diamond-Like Carbon (DLC)***

Le DLC peut être décrit comme une forme de carbone désordonnée métastable comportant des liaisons de type  $sp^2$  et  $sp^3$ . L'hybridation  $sp^1$  n'est pas exclue mais est rarement observée. Il se distingue des autres formes amorphes par la présence non négligeable de liaisons de type diamant ( $sp^3$ ). Les DLC peuvent être classés selon leur taux de liaisons  $sp^3$  et leur concentration en hydrogène. Ce classement est illustré par le diagramme de phases ternaire (Figure I-9) proposé par Robertson [41]. A partir d'un taux de liaisons hybridées  $sp^3$  élevé, le DLC est considéré comme un ta-C, c'est-à-dire un « tetrahedral amorphous carbon ». Lorsque le matériau carboné contient très peu de liaisons  $sp^3$  et qu'il est amorphe, le carbone est dit vitreux. La zone du carbone vitreux sur le diagramme est également occupée par la famille des carbones dits graphitiques. Dans ce cas, le matériau contient également une majorité de liaisons  $sp^2$  mais est relativement ordonné. La famille des a-C (« amorphous carbon ») regroupe des DLC ayant une majorité de liaisons  $sp^2$  mais possédant davantage de liaisons de type diamant que dans les carbones vitreux. Cette famille de matériaux est souvent élaborée par pulvérisation (sputtering), procédé dans lequel l'énergie des espèces n'est pas suffisante pour obtenir un DLC riche en  $sp^3$ . Le DLC peut contenir de l'hydrogène (a-C :H et ta-C :H). Lorsque la proportion d'hydrogène devient importante, le DLC est appelé « polymer like amorphous carbon » car il a presque la même composition que certains polymères. A noter que les polymères peuvent atteindre un taux de liaisons  $sp^3$  de 100%. Toutefois ce taux est dû à la formation des liaisons C-H comme dans le polyéthylène (PE) ou le méthane. En effet, dans le PE, chaque atome de carbone est lié à quatre atomes voisins : deux atomes de carbone et deux atomes d'hydrogène. Lorsque le taux d'hydrogène est trop important, aucun dépôt solide n'est possible puisque il se forme uniquement des hydrocarbures. Hors de ce diagramme, il existe les DLC dopés ou alliés comportant divers éléments d'addition tels que le fluor, l'azote, le bore etc. Ces éléments visent à améliorer les propriétés des DLC. Ce sujet sera discuté par la suite.

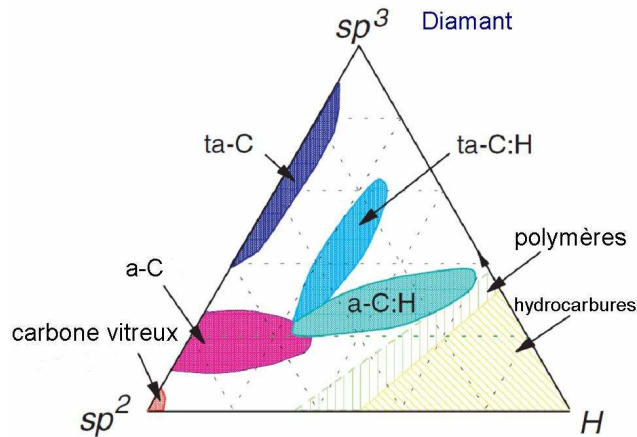


Figure I-9 : diagramme de phase ternaire du système carbone amorphe-hydrogène [41].

La présence des liaisons  $sp^3$  confère au DLC des propriétés proches du diamant (cf. Tableau I-2) : haute dureté, inertie chimique et large bande interdite.

	DLC [1]	Diamant (naturel) [42]
<b>Structure</b>	amorphe	cubique
<b>Stabilité chimique</b>	inerte	inerte
<b>Dureté (GPa)</b>	5-80	100
<b>Coefficient de frottement</b>	0,001-0,7	0,1-1
<b>Comportement optique</b>	transparence IR, visible	transparence IR, visible, UV
<b>Résistivité électrique (<math>\Omega \cdot \text{cm}</math>)</b>	$10^2$ - $10^{12}$	$10^{16}$
<b>Largeur de bande interdite</b>	1.0-4.0 eV	5,5 eV

Tableau I-2 : principales caractéristiques du DLC et du diamant.

Les premiers DLC ont été réalisés dans les années 50 [43]. Ce n'est qu'à partir des années 90 que la recherche et l'exploitation industrielle des DLC ont pris leur essor.

Les propriétés des DLC sont assez variables et dépendent du procédé employé pour leur élaboration. Le Tableau I-3 présente leurs principales propriétés ainsi que leurs domaines d'application.

Propriété	Utilité	Domaines d'application
Transparence dans l'IR et le visible; gap optique de 1 à 4 eV	Revêtements optiques	Revêtements antiréfléchissants et résistants à l'usure
Inertie chimique aux acides, aux alcalins et aux solvants organiques	Revêtements résistants à la corrosion	Protection anti-corrosion et barrière de diffusion des disques magnétiques et des prothèses
Haute dureté, $H=5$ -80 GPa; faible coefficient de frottement $\leq 0,01$ -0,7	Couches résistantes à l'usure	Disques durs, lames de rasoir
Très faible rugosité	Couches ultra-fines <5 nm	Disques durs
Large choix de résistivités électriques: $10^2$ - $10^{16} \text{ ohm} \cdot \text{m}^{-1}$	Revêtements isolants	Films isolants
Constantes diélectriques basses: <4	Diélectriques à faible k	(Interconnexions)
	Emission de champ	(Ecrans plats)

Tableau I-3 : propriétés et applications des films de DLC. Entre parenthèses sont indiquées les applications potentielles (d'après A. Grill [44]).

## **I.4 Méthodes d'élaborations des couches minces de DLC**

De nombreuses méthodes existent pour synthétiser des DLC. Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories : les procédés par voie chimique (Chemical Vapor Deposition) et les procédés par voie physique (Physical Vapor Deposition).

### **I.4.1 Dépôts par voie chimique**

Les procédés chimiques se distinguent des procédés physiques de par l'utilisation de précurseurs gazeux comme source de carbone. Ils font intervenir des réactions chimiques pendant le dépôt. Comme les précurseurs gazeux utilisés contiennent de l'hydrogène, les films obtenus sont généralement des DLC hydrogénés.

#### **I.4.1.1 Chemical Vapour Deposition**

Dans le cas du dépôt chimique en phase vapeur (CVD), un précurseur gazeux réagit avec un gaz réducteur (souvent l'hydrogène) pour former un film solide déposé sur un substrat. Pour déposer des DLC, les gaz les plus souvent utilisés sont le méthane, le benzène et le cyclohexane. Cette méthode est dite thermique car le chauffage du substrat (600 à 1400 °C) fournit l'énergie d'activation nécessaire à la réaction des précurseurs et permet la croissance du film. Il est possible d'incorporer du bore dans les films en vaporisant, par exemple, une solution d'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) dans le réacteur [136]. Le principal inconvénient de la CVD est la température de dépôt. Celle-ci limite le nombre de substrats utilisables et engendre des contraintes importantes lors du refroidissement. Afin, entre autres, de diminuer la température d'élaboration, d'autres méthodes dérivées du principe de la CVD ont été mises au point.

#### **I.4.1.2 Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)**

Cette méthode utilise le principe de base de la CVD en y ajoutant un plasma, milieu partiellement ionisé contenant des espèces fortement réactives. Celui-ci est créé en appliquant un champ électrique entre le substrat et une anode. Le champ électrique peut être créé à partir d'une tension dite radio fréquence (RF) (cf. Figure I-10) ou continue (DC). Le degré d'ionisation du plasma peut être amélioré en ajoutant un champ magnétique. Ces systèmes font appel à des sources plasma dites ECR ou ECWR. La source ECWR produit un plasma de très haute densité avec un contrôle indépendant de l'énergie des ions et du courant [45]. Il donne une distribution étroite de l'énergie des ions avec une largeur inférieure à 5%. L'ECWR permet d'obtenir des couches de ta-C:H avec une vitesse de dépôt importante ( $1,5 \text{ nm.s}^{-1}$ ) et permet d'élaborer des films uniformes sur des diamètres supérieurs à 10 cm [1]. Ce diamètre peut être augmenté en agrandissant le système. Pour la synthèse du diamant, une autre variante est utilisée : la CVD assistée par micro-ondes (MWCVD).

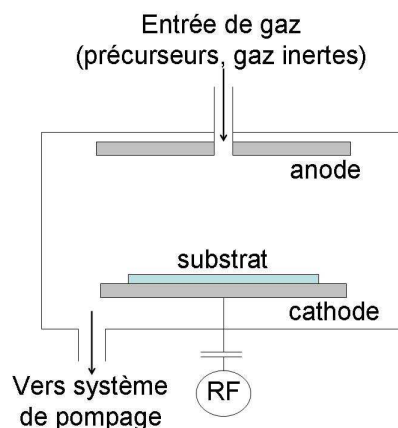


Figure I-10 : représentation schématique d'un réacteur PECVD (RF).

Le chauffage du substrat n'est pas nécessaire car les gaz sont décomposés dans le plasma. Cette technique permet de déposer une large variété de couches minces grâce à l'existence de très nombreux précurseurs liquides ou gazeux. Pour la réalisation de couches de DLC dopés au bore, l'incorporation du dopant peut se faire par le biais de diborane ( $B_2H_6$ ) [46], de triméthylbore ( $B(CH_3)_3$ ) [47], d'oxyde de bore [48] et de bore pur [49].

#### I.4.1.3 Plasma-Immersion Ion-Processing (PIIP)

Selon la tension appliquée sur le substrat, cette technique récente permet de déposer des couches minces ou d'implanter des ions. A forte tension ( $>20$  kV), les ions extraits du plasma sont implantés. A basse tension ( $<10$  kV), les ions extraits sont déposés. Le mode implantation permet de réaliser des interfaces avec un gradient de concentration afin d'améliorer l'adhérence des couches. Comme pour le PECVD, des couches de carbone dopées peuvent être élaborées. Par exemple, X-M. He *et al.* ont réalisé des couches minces de carbone dopées au fluor et au bore à partir d'acétylène ( $C_2H_2$ ), de diborane ( $B_2H_6$ ) et d'hexafluoroéthane ( $C_2F_6$ ) [50].

### I.4.2 Dépôts par voie physique

Les procédés physiques ont l'avantage de ne pas faire intervenir de précurseurs gazeux. Ils permettent ainsi l'obtention de DLC non hydrogénés et dont la pureté ne dépend que de celle des matériaux cibles utilisés.

#### I.4.2.1 L'évaporation sous vide

Dans ce procédé, le carbone est chauffé, jusqu'à évaporation. Les espèces vaporisées se déposent ensuite sur le substrat situé à proximité. Soit le matériau est chauffé jusqu'à obtenir sa fusion puis son évaporation, soit le matériau est chauffé sous vide pour permettre sa sublimation. Les moyens de chauffages sont divers : par effet Joule (résistance chauffante), par faisceau d'électrons, par induction ou par conduction thermique. Ce procédé est considéré comme le moins cher et permet des vitesses de dépôt relativement élevées (quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres par minute). Cependant les épaisseurs des couches sont limitées (pelliculage) et le taux d'impureté est élevé, ce qui donne des films de relativement mauvaise qualité. De plus, cette technique conduit à la formation de couches minces pauvres en liaisons  $sp^3$  à cause de la faible énergie des espèces évaporées. En effet, le carbone ne

s'évaporant qu'à très haute température, les espèces n'ont pas assez d'énergie ( $\sim 0,15$  eV) pour former ces liaisons. C'est pourquoi d'autres méthodes ont été mises au point afin de former des espèces ayant de plus grandes énergies cinétiques.

#### I.4.2.2 La pulvérisation cathodique (sputtering)

La pulvérisation cathodique est le procédé industriel le plus commun pour synthétiser les DLC non hydrogénés. Les espèces carbonées sont produites en pulvérisant la cathode à l'aide d'ions (généralement de l'argon). Ces ions sont produits par une décharge électrique dans un gaz inerte. Pour cela, un champ électrique de quelques centaines d'eV est appliqué à la cathode. Les ions accélérés possèdent alors suffisamment d'énergie pour pulvériser la cible et ainsi éjecter les espèces carbonées vers le substrat. L'énergie des atomes arrachés à la cible peut atteindre quelques eV. La dureté des films obtenus est limitée par la faible énergie des espèces et le faible degré d'ionisation du plasma. Afin de l'améliorer, différentes variantes ont été mises au point.

Afin d'augmenter le degré d'ionisation du plasma, un champ magnétique peut être rajouté. Il permet de faire tourner les électrons en spirales et ainsi d'allonger leur parcours moyen pour ioniser d'avantage d'atomes. Cette technique est appelée pulvérisation cathodique magnétron (« magnetron sputtering ») (Figure I-11). Cet apport d'ions au plasma permet d'augmenter le taux de pulvérisation du graphite et par conséquent la vitesse de dépôt.

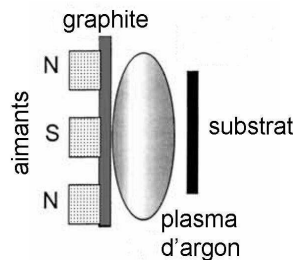


Figure I-11 : schéma d'un système de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron.

Il est également possible de bombarder le film déposé à l'aide d'un second faisceau d'ions. Cela permet de le densifier et d'obtenir des dépôts plus durs. Cette technique est appelée « Ion Beam Assited Deposition (IBAD) » (Figure I-12).

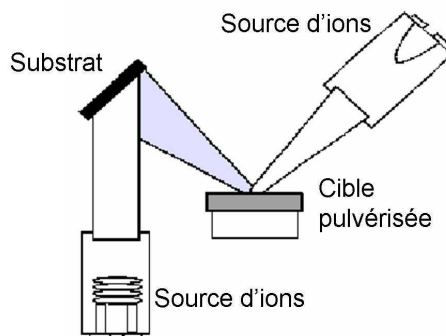


Figure I-12 : schéma du système de dépôt par pulvérisation cathodique assisté par faisceau d'ions.

Il existe également une variante dans laquelle le dépôt est effectué dans une atmosphère réactive (hydrogène, méthane, azote etc.). Cela permet d'élaborer des composés comportant d'autres éléments que ceux de la cible : DLC hydrogénés, DLC dopés à l'azote,

au soufre [51] etc. L'incorporation d'hétéroatomes peut se faire aussi en changeant de cathode durant le dépôt [52,53].

La pulvérisation cathodique permet un large recouvrement du substrat et est facilement adaptable pour des utilisations industrielles [1]. Les paramètres de dépôt sont contrôlables via la puissance du plasma et la pression du gaz. Cependant, ce procédé ne permet pas d'obtenir les films les plus riches en liaisons hybridées  $sp^3$  à cause de la faible proportion d'ions énergétiques.

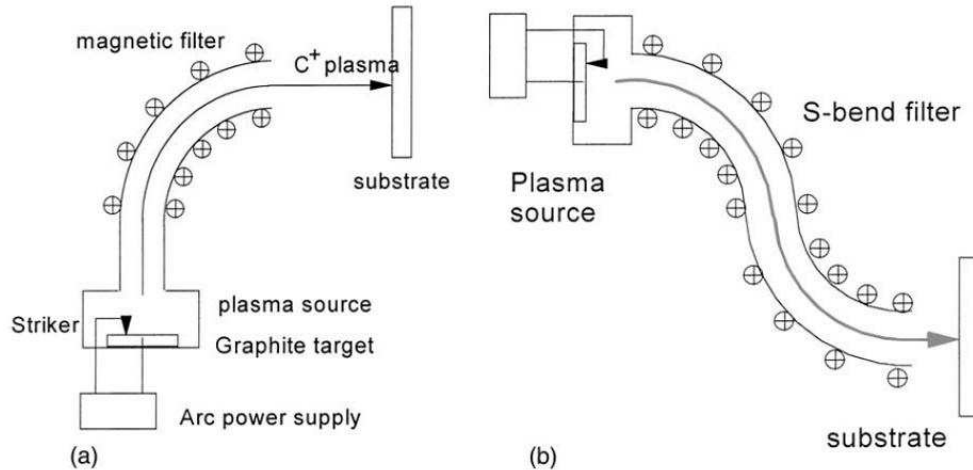
#### **I.4.2.3 Faisceau d'ions sélectionnés en masse**

Cette technique, appelé « mass selected ion beam deposition » (MSIB) permet de contrôler précisément l'énergie des espèces déposées. Les ions carbone produits à partir d'une cible de graphite sont accélérés de 5 à 40 kV et passent ensuite à travers un filtre magnétique. Ce filtre retire les espèces neutres du faisceau et sélectionne les ions  $C^+$ . L'énergie des ions est modifiée à la valeur voulue grâce à un système de lentille électrostatique. Le faisceau est alors focalisé sur le substrat placé sous vide ( $\sim 10^{-6}$  Pa) afin de produire la couche mince de DLC. Le MSIB a l'avantage de permettre le dopage ou l'alliage avec d'autres éléments en changeant de source d'ions [54,55]. Cependant, les vitesses de dépôt sont très faibles ( $0,01 \text{ nm.s}^{-1}$ ). De plus l'appareillage est onéreux et encombrant.

#### **I.4.2.4 L'arc cathodique**

Ce procédé permet d'élaborer des couches minces de DLC non hydrogéné à dureté élevée. Ce procédé de dépôt utilise un plasma créé en formant un arc électrique entre une électrode de carbone (« striker ») et une cathode de graphite. Le faisceau produit est petit (1 à  $10 \mu\text{m}$ ) et possède une densité de courant très élevée (de  $10^6$  à  $10^8 \text{ A.cm}^{-2}$ ). La formation de l'arc conduit à la production de particules indésirables. Ces particules peuvent être filtrées de deux manières : soit avec un filtre magnétique toroïdal simple courbure soit avec un filtre magnétique en S (« S-bend »). Ce procédé de dépôt est appelé arc cathodique filtré sous vide (« Filtered Cathodic Vacuum Arc », FCVA). Le système de dépôt est représenté sur la Figure I-13. Les courants toroïdaux produisent un champ magnétique d'environ 0,1 T le long de l'axe du filtre. Cela fait tourner les électrons du plasma en spirale autour des lignes de champ. Les électrons suivent ainsi l'axe du filtre. Ce mouvement produit un champ électrostatique qui force les ions positifs à suivre les électrons le long du canal filtrant. Les particules non chargées ne peuvent pas suivre le champ et finissent par heurter les parois. Ce filtrage peut ne pas s'avérer suffisant pour éliminer les particules submicroniques. Il peut être amélioré d'un facteur 100 en ajoutant une deuxième courbure (filtre en S) et en ajoutant des cloisons le long de la section du filtre. L'énergie des ions à l'extrémité de la cathode varie de 10 à 30 eV selon le courant de l'arc et suit une distribution gaussienne [56]. L'énergie des ions incidents peut être augmentée en polarisant le substrat [57]. Par cette méthode, une large gamme d'énergie, allant jusqu'à 500 eV, est accessible.





**Figure I-13 : schéma du système de dépôt par Arc Cathodique avec filtre simple courbure (a) ou en S (b) [1].**

Le procédé FCVA a pour avantage de produire un plasma fortement ionisé et, par conséquent, à la formation de DLC riche en liaisons  $sp^3$ . Les vitesses de dépôt sont assez élevées : environ 1 nm/s. La neutralité du faisceau de dépôt permet de revêtir des substrats isolants. Ce procédé permet également d'élaborer des films dopés ou alliés en réalisant le dépôt sous atmosphère réactive [58] ou en rajoutant des sources d'ions [59].

Cette méthode de dépôt a pour inconvénient un filtrage insuffisant pour certaines applications et de produire un faisceau cathodique instable. De plus, les films déposés sont rugueux.

#### **I.4.2.5 L'ablation laser**

Le procédé d'ablation laser (Pulsed Laser Deposition, PLD), schématisé sur la Figure I-14, consiste à utiliser l'énergie d'un laser pulsé de haute puissance pour « vaporiser » un matériau, dénommé « cible », et le déposer sur un substrat. L'ablation laser permet le dépôt de nombreux matériaux différents tels que des supraconducteurs à haute température critique [60-62] ou des revêtements durs [63]. Afin d'élaborer des matériaux composés, les dépôts peuvent s'effectuer dans une atmosphère réactive avec ou sans assistance plasma. Il est également possible d'ablater des cibles constituées de multiples éléments ou de changer de cible pendant le dépôt.

Les mécanismes menant à l'ablation du matériau dépendent de nombreux paramètres : les caractéristiques du laser, les propriétés optiques et thermodynamiques de la cible et son état de surface. Ces mécanismes sont complexes et dépendent fortement de la durée d'irradiation. L'ensemble des espèces éjectées forme un panache d'ablation contenant des ions, des atomes et des particules de tailles nanométrique à micrométrique. Les avantages de cette technique sont sa flexibilité, le transfert congruent de matière de la cible au substrat et la formation d'espèces énergétiques. Cependant, il y a souvent formation de microparticules et une étroite distribution angulaire des espèces, ce qui rend difficile les dépôts homogènes sur de grandes surfaces.

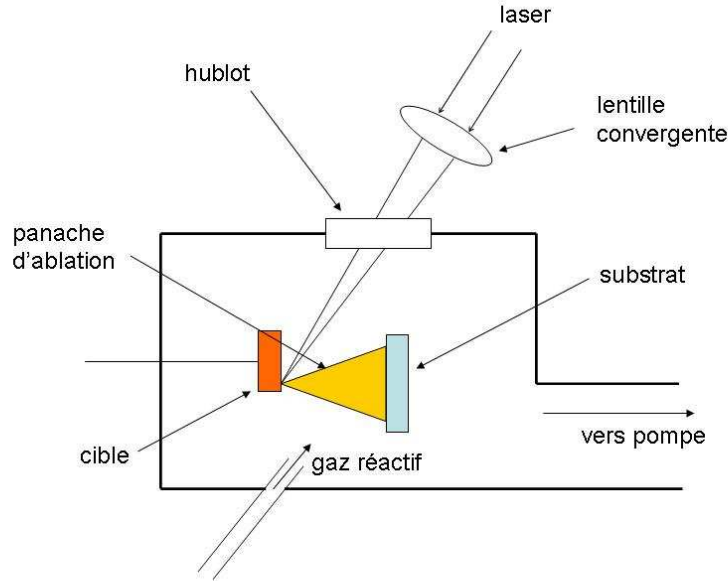


Figure I-14 : schéma du dispositif d'ablation laser.

Généralement, des lasers émettant dans l'ultra violet sont utilisés car la plupart des matériaux ablatés ont des coefficients d'absorption élevés dans ce domaine spectral. Ce fort coefficient permet de réduire la fluence nécessaire à l'ablation et de n'ablater que l'extrême surface. Les espèces éjectées ont alors plus d'énergie car le rayonnement incident a été absorbé dans un volume plus réduit [74]. L'utilisation d'une longueur d'onde courte permet également de réduire les effets thermiques et ainsi favorise l'éjection de particules de haute énergie menant à l'obtention de couches riches en liaisons hybridées  $sp^3$ . Les propriétés des couches de DLC obtenues dépendent de nombreux paramètres dont la durée d'impulsion, qui peut varier de quelques dizaines de nanosecondes à quelques femtosecondes.

#### I.4.2.5.1 L'ablation laser d'impulsion nanoseconde (PLD ns)

Le processus d'ablation est représenté sur la Figure I-15. Le rayonnement est absorbé et conduit à la création d'un milieu à haute température et pression.

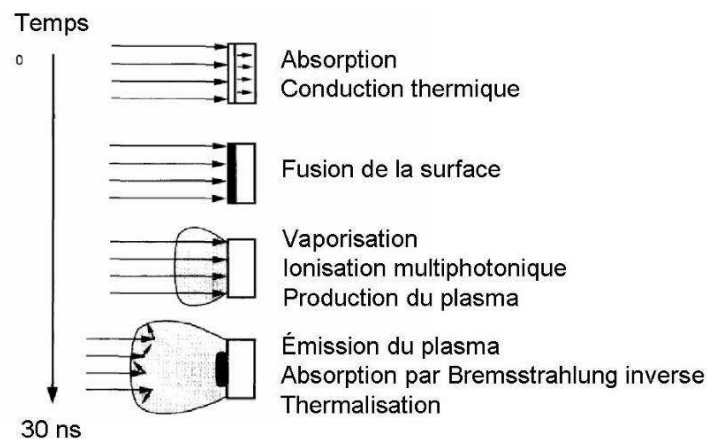


Figure I-15 : représentation des phénomènes se produisant lors de l'ablation laser (d'après Cheung *et al.* et Foltyn *et al.* [64,65]).

Dans le cas des matériaux conducteurs (tels que métaux), la conversion de l'énergie des photons laser s'effectue par absorption directe des photons par les électrons (Bremsstrahlung inverse [66]). Les porteurs libres redistribuent leur énergie au réseau, ce qui conduit à l'échauffement du matériau. Dans le cas des semi-conducteurs et des isolants, l'absorption interbande (mono ou multi photonique) des photons permet de créer les porteurs libres.

Selon la fluence et la durée d'impulsion, l'échauffement peut conduire à trois types de phénomènes : de l'évaporation, de l'ébullition et de l'explosion de phase.

L'effet d'évaporation intervient surtout lorsque la fluence est élevée et l'impulsion longue. Elle conduit à la vaporisation de la surface de la cible sans nucléation de bulles de vapeur.

L'ébullition intervient lorsque l'impulsion est suffisamment longue. Dans ce cas, des bulles de vapeur se forment et nucléent de façon hétérogène.

L'explosion de phase a lieu lorsque la fluence est suffisamment forte et la durée d'impulsion suffisamment brève. Dans ce cas, les bulles de vapeur n'ont pas le temps de nucléer de façon hétérogène. La matière chauffée se transforme brutalement en un mélange de vapeur et de gouttes liquides. Dans le cas de la PLD ns, l'explosion de phase est le mécanisme principal conduisant au transport de matière [67,68].

Les ondes thermiques et de pression engendrées se propagent et provoquent la décomposition du matériau. Le milieu s'ionise et les ions, espèces neutres et particules sont éjectés. Il y a alors formation du panache d'ablation. Le plasma se densifie et interagit de plus en plus avec le faisceau. Cette interaction modifie la distribution énergétique des espèces (thermalisation). La fusion de la cible peut être à l'origine de l'émission de gouttes (« droplets ») mais ce phénomène est réduit pour les matériaux possédant une haute température de fusion comme le graphite [74]. De plus, l'interaction avec un faisceau de haute énergie induit une fragmentation de surface et l'éjection de fragments [63]. Ces microparticules d'un diamètre de l'ordre de 1 à 10  $\mu\text{m}$  [69] sont gênantes puisqu'elles se déposent sur le substrat et dégradent l'état de surface du matériau déposé. On verra par la suite que l'éjection de microparticules est particulièrement importante dans le cas du bore.

L'ablation laser nanoseconde fait le plus souvent appel à des lasers excimère (KrF, ArF XeCl, etc) pour élaborer des DLC [70-72,82] car leurs caractéristiques permettent d'obtenir des DLC à forte teneur en liaisons hybridées  $\text{sp}^3$ . En effet, les lasers excimère émettent dans l'ultra violet des impulsions de quelques nanosecondes et il est connu que la longueur d'onde utilisée influence grandement la structure de la couche de DLC [73,74]. Plus la longueur d'onde est courte, plus les espèces éjectées seront énergétiques. Or le taux d'hybridation  $\text{sp}^3$  dépend de l'énergie des ions dans le plasma (cf. Figure I-16). Les lasers solides de type Néodyme : Yttrium Aluminium Grenat (Nd :YAG) peuvent également émettre dans l'ultra violet grâce à un triplage de fréquence [75-77]. L'énergie des espèces éjectées est de l'ordre de quelques centaines d'électrons-volts [78,79], ce qui est analogue aux énergies des espèces créées par FCVA ou MSIB.

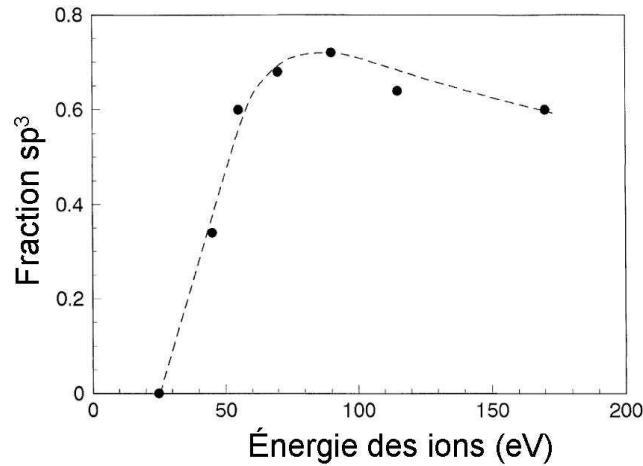


Figure I-16 : variation du taux de liaisons hybridées  $sp^3$  en fonction de l'énergie des ions (d'après Merkulov *et al.* [79]).

L'existence d'une énergie optimale située vers 100 eV s'explique par le modèle de subplantation proposé par Lifshitz *et al.* [80] et amélioré plus tard par Robertson [1]. Ce modèle décrit la formation de liaisons hybridées  $sp^3$  en profondeur. La section efficace de collision entre ions diminue lorsque l'énergie de l'ion incident augmente. Par conséquent, plus les ions incidents sont énergétiques plus ils ont de chance de pénétrer dans la couche. La pénétration se fait soit directement soit indirectement par collision (« knock-on ») (cf. Figure I-17). Ces ions peuvent ensuite occuper des sites interstitiels et ainsi augmenter la densité locale. Les liaisons environnantes se reforment en fonction de cette nouvelle densité. Plus celle-ci est élevée, plus le taux d'hybridation  $sp^3$  est haut. Cela explique la partie croissante de la courbe de la Figure I-16. Une petite partie de l'énergie de l'ion incident sert à pénétrer dans le film et environ 30% se dissipe lors de déplacements d'atomes [81]. Le reste est dissipé sous forme de chaleur. Cette dissipation se fait en trois étapes : collision, thermalisation et relaxation. La thermalisation et la relaxation suppriment l'excès de densité et par conséquent entraînent une diminution du taux de liaisons hybridées  $sp^3$ . Plus l'énergie des ions est élevée, plus les phénomènes de relaxation prennent de l'importance. Cela explique la seconde partie de la courbe de la Figure I-16.

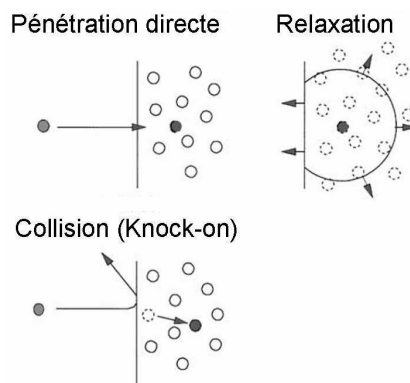


Figure I-17 : schéma décrivant les processus basiques intervenant dans la subplantation ; pénétration directe, pénétration indirecte par collision avec un atome de surface (knock-on) et relaxation de la zone densifiée (d'après Robertson [1]).

Du fait de la distribution énergétique des ions, les couches de DLC réalisées par PLD ns possèdent généralement des taux de liaisons hybridées  $sp^3$  élevés. Ce taux dépend également de la fluence. Si celle-ci est trop basse (quelques J/cm<sup>2</sup>), le taux de liaisons

hybridées  $sp^3$  chute vers 40 % au lieu de 80% à partir d'une fluence de 20 J/cm<sup>2</sup> dans le cas d'un laser KrF [82]. Cependant, les couches de ta-C produites présentent des contraintes compressives élevées [82,83] (quelques GPa) qui limitent l'épaisseur des films. Les caractéristiques de différents films de DLC élaborés par PLD ns sont indiquées sur le Tableau I-4.

Laser	Fluence (J/cm <sup>2</sup> )	$sp^3$ (%) (méthode de mesure)	Dureté (GPa)	Référence
ArF $\lambda=193$ nm, 10 Hz	5-10	76 (XPS)	-	Rey [84]
ArF $\lambda=193$ nm, 10 Hz	2-8	73 (EELS)	-	Merkulov [79]
KrF $\lambda=248$ nm, 10 Hz	84	~60 (XPS)	47	Tabbal [85]
KrF $\lambda=248$ nm, 10 Hz	0,5-35	40-80 (EELS)	36 (20 J/cm <sup>2</sup> ) 70 (29 J/cm <sup>2</sup> )	Bonelli [82]
KrF $\lambda=248$ nm, 5 Hz	0,7-3,1	70-85 (EELS)	-	Pappas [86]
KrF $\lambda=248$ nm	10-100	70-46 (XPS)	45 (100 J/cm <sup>2</sup> )	Orlianges [87]
KrF $\lambda=248$ nm, 10 Hz	3	-	40	Wei [88]
ArF $\lambda=193$ nm, 30 Hz	3	80 (EELS)	-	Yamamoto [73]
KrF $\lambda=248$ nm, 30 Hz	3	42 (EELS)	-	Yamamoto [73]
Nd :YAG $\lambda=532$ nm, 10 Hz	3	26 (EELS)	-	Yamamoto [73]
Nd :YAG $\lambda=1064$ nm, 10 Hz	3	15 (EELS)	-	Yamamoto [73]

Tableau I-4 : caractéristiques de couches minces de DLC obtenues par PLD ns.

Les DLC dopés au bore élaborés par ablation laser ont, à ce jour, été exclusivement réalisés par PLD ns. Divers montages ont été employés à cette fin. Kautek *et al.* ont utilisé un faisceau scindé en deux et dirigé vers une cible de carbone et de carbure de bore [131]. D'autres ont utilisé une cible composée de carbone et de bore à différentes concentrations [133,135]. Il est également possible d'utiliser une cible segmentée comportant des zones de graphite et des zones de carbure de bore [132]. Dans cette étude, les couches sont réalisées en changeant de cible pendant le dépôt (cf. chapitre 2). Cela permet de mieux contrôler la quantité de bore que l'on veut incorporer dans les films. De plus, il suffit de changer les durées d'ablation des différentes cibles pour changer la teneur en bore. Ce dernier point sera vu plus en détails par la suite.

#### 1.4.2.5.2 L'ablation laser d'impulsion picoseconde (PLD ps)

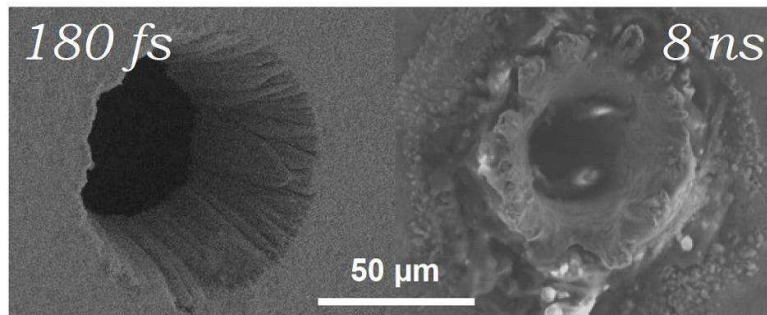
Dans le cas de la PLD ps, la durée de l'impulsion laser ( $> 10$  ps) est plus longue que le temps d'interaction entre électrons et phonons ( $\sim 1$  ps dans le cas du graphite [89]). Le processus d'ablation est donc également considéré comme thermique.

Quelques tentatives de dépôt de DLC avec un laser d'impulsion picoseconde ont été effectuées. Les films produits sont peu rugueux (RMS $<1$  nm) et présentent peu de particules (moins d'une par mm<sup>2</sup>) [90]. Peu d'études existent concernant l'évolution de la structure des films avec les différents paramètres laser. D'après Rey *et al.* [84], les films déposés avec un

laser Nd :Yag de fréquence doublée (532 nm) et avec une fluence de  $0,133 \text{ J/cm}^2$  contiennent 45% de liaisons hybridées  $sp^3$ . Ils ont également noté de plus faibles contraintes par rapport à des films déposés par PLD ns.

#### ***1.4.2.5.3 L'ablation laser d'impulsion femtoseconde (PLD fs)***

La PLD fs est relativement récente puisque les sources laser d'impulsion ultra-courte ont été mises au point dans les années 80. La durée d'impulsion est inférieure aux temps typiques de couplage entre électrons et phonons. De ce fait, la « zone thermiquement activée » lors de l'ablation est très inférieure à celle produite lors de la PLD ns [91], comme le montre la Figure I-18. Cette particularité a valu aux lasers femtoseconde un succès considérable dans le micro usinage.

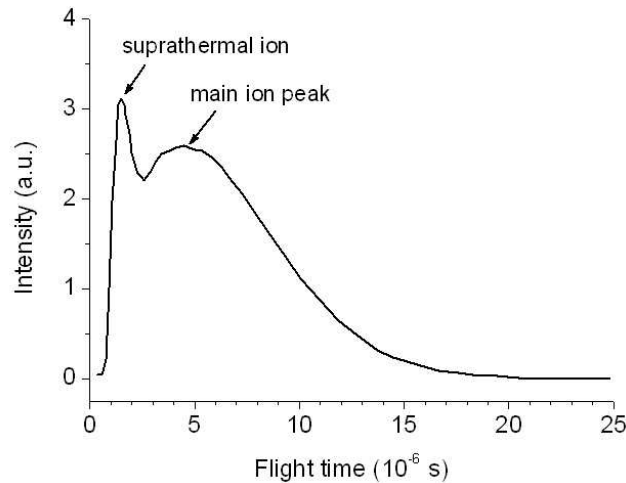


**Figure I-18 : trous obtenus avec des impulsions de 180 fs et 8 ns (d'après R.L. Harzic [91]).**

Les photons laser se couplent majoritairement avec le système électronique [92]. Plusieurs types d'excitation sont possibles. Dans le cas des matériaux à large bande interdite, plusieurs photons peuvent s'avérer nécessaires pour l'excitation, on parle d'ionisation multi photonique [93]. Ce processus est majoritaire dans le cas d'impulsions ultra brèves car de nombreux photons sont émis et absorbés pendant une durée très courte. Lorsque la bande interdite est plus étroite, un seul photon peut suffire pour assurer la transition de l'électron. Lors du processus d'ionisation multi photonique, certains électrons excités peuvent acquérir suffisamment d'énergie pour ioniser par collision d'autres électrons de la bande valence. Ce mécanisme est appelé « ionisation collisionnelle » ou « avalanche électronique » [93]. L'énergie du laser est thermalisée lors des collisions entre les électrons et les ions du réseau. La durée d'impulsion laser étant plus courte que la thermalisation, la brièveté de l'apport d'énergie conduit le matériau dans des états hors équilibre. Le volume du matériau ne varie pas pendant le chauffage. Cela induit une augmentation de pression très importante à la surface. Des ondes de choc sont ainsi générées et le matériau subit une expansion adiabatique. La façon dont cette expansion se produit dépend de l'énergie reçue. Lorsque la fluence est proche du seuil d'ablation du matériau irradié, la matière ablatée est formée d'une mixture de gouttes de liquide et de gaz. Pour des fluences plus élevées, le nombre et la taille des gouttes diminuent et la matière éjectée est constituée principalement de gaz. Pour des fluences laser supérieures au seuil d'ablation, l'énergie électromagnétique absorbée est supérieure à l'énergie de cohésion du matériau. L'énergie en excès est convertie en énergie cinétique d'expansion.

En plus des effets thermiques réduits, l'autre grande différence par rapport aux lasers d'impulsion plus longue est la puissance obtenue. Du fait de la brièveté de l'impulsion (quelques dizaines à quelques centaines de femtosecondes), on peut obtenir des densités de puissance de plus de  $10^{13} \text{ W/cm}^2$ , soit quatre ordres de grandeur de plus qu'un laser

d'impulsion nanoseconde. La PLD fs permet ainsi de produire des ions très rapides (« suprathérmiques ») et, par conséquent, très énergétiques comme le montre la Figure I-19. D'après Qian *et al.* [97], l'énergie des ions dépend de la fluence laser. Pour une densité de puissance de  $6.10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>, les ions suprathérmiques peuvent atteindre une énergie 20 keV. Ces ions rapides sont susceptibles de jouer un rôle important dans les mécanismes d'adhésion [99]. En effet, si les ions sont suffisamment énergétiques, ils peuvent former une interface entre le substrat et le film et ainsi améliorer son adhérence.



**Figure I-19 : courbe de temps de vol des ions carbone lors de l'ablation d'une cible de graphite par un laser de durée d'impulsion femtoseconde (d'après Qian *et al.* [97]).**

Contrairement à la PLD ns, la PLD fs a l'avantage de produire peu de particules microniques lors de l'ablation des cibles de carbone [97]. Les DLC élaborés par PLD fs présentent des taux de liaisons hybridées sp<sup>3</sup> entre 40 et 75% selon les conditions de dépôts [94,95,97,100]. Selon une étude récente, ils pourraient aussi contenir un taux non négligeable de liaisons hybridées sp<sup>1</sup> [96]. Comme les autres types de DLC, ils sont inertes chimiquement et peuvent être transparents dans le visible, l'infrarouge et l'ultra violet [97,98]. Ils ont également l'avantage de présenter des contraintes compressives peu élevées comparé à la PLD ns [99] et de permettre ainsi des dépôts plus épais [100]. De plus, ils possèdent une haute dureté [98,99]. Le Tableau I-5 présente quelques caractéristiques des couches obtenues par PLD fs.

Laser	Durée d'impulsion	Fluence (J/cm <sup>2</sup> )	sp <sup>3</sup> (%)	Dureté (Gpa)	Contrainte (Gpa)	Référence
KrF $\lambda = 248$ nm, 5 Hz	500 fs	1-5	élevé	20-50	-	Yao [98]
Ti:saphir $\lambda = 800$ nm, 1kHz	150 fs	2,82	73 (XANES)	$25 \pm 2,5$	-1,85	Garrelie [99] Loir [95]
Ti:saphir $\lambda = 800$ nm, 500 Hz	120 fs	12,7	51 (Raman)	16,7	-	Hu [101]
Ti:saphir $\lambda = 780$ nm, 10 Hz	100 fs	30-600	50-60	-	-	Qian [97]
Ti:saphir 1 kHz	120 fs	0,1-30	40-50 (EELS)	-	-	Banks [100]
Ti:saphir $\lambda = 790$ nm	130 fs	3-470	41(pour 370 J/cm <sup>2</sup> ) (EELS)	10-16	-	Okoshi [94] Inoue [102]

**Tableau I-5 : caractéristiques de couches minces de DLC obtenues par PLD fs.**

La différence de dureté et de concentration en liaisons hybridées  $sp^3$  peut s'expliquer par la distribution énergétique des espèces dans le plasma. Le plasma créé avec un laser d'impulsion nanoseconde contient des espèces ayant des énergies comprises entre plusieurs dizaines et quelques centaines d'eV [78,79,103]. Or, avec un laser d'impulsion femtoseconde, les ions peuvent atteindre une énergie de plusieurs keV [97,99]. Sur la base du modèle de subplantation, ces ions énergétiques peuvent convertir les liaisons hybridées  $sp^3$  créées par les espèces moins énergétiques en liaisons hybridées  $sp^2$ . Merkulov *et al.* ont en effet montré que, passé un optimum situé vers 100 eV, plus les ions sont énergétiques, moins le taux de liaisons  $sp^3$  est élevé [79] (cf. Figure I-16). Cela a été montré en PLD mais aussi avec d'autres procédés tels que le FCVA ou le MSIB [1].

La PLD fs a également la particularité de produire des nanoparticules [104-108]. L'apparition de ces nanoparticules dépend du matériau ablaté. Nous verrons par la suite que l'ablation du bore en produit. Il existe peu de publications concernant l'étude des DLC élaborés par PLD fs et l'incorporation de bore par cette méthode est inédite. Ce sera l'une des orientations originales de notre travail de recherche.

## **1.5 Les couches de carbone dopées ou alliées**

L'étude de DLC dopés ou alliés a fait l'objet de nombreuses recherches en vue d'élargir leurs domaines d'applications et de débloquent certains verrous technologiques : contraintes, mobilité des porteurs de charges, etc. Par facilité de langage, nous parlerons de couches de carbone dopées lorsqu'un élément différent du carbone est ajouté dans la matrice carbonée, cela n'impliquant pas automatiquement un effet dopant au sens de la microélectronique.

### **1.5.1 Les couches de carbone dopées ou alliées (sans bore)**

De nombreux éléments différents ont été testés en association avec les DLC : des métaux (Fe, Co, Ni, Mo, Ti, Ta, W, Sn, Zr, Cu, Ru, Cr, Ag, Au) [104,109-111], des non métaux (S, N, B, P) [51,112-115], des halogènes (I, F) [4,116,117] et même des gaz rares (Ar) [118]. Un des objectifs du dopage consiste au contrôle et notamment l'amélioration de la conductivité électrique des films de DLC, ceux-ci présentant une résistivité élevée lorsqu'ils sont purs. Le Tableau I-6 présente l'effet de l'incorporation d'hétéroatomes sur la conductivité électrique  $\sigma$ . L'effet de l'incorporation du bore est traité dans le paragraphe suivant.

On observe le plus souvent une augmentation de la conductivité quels que soient l'élément ajouté et la méthode de dépôt employée. Néanmoins, pour l'azote, les conclusions ne sont pas catégoriques puisque dans certains cas, la résistivité augmente après dopage. On verra par la suite que c'est également le cas du bore.

Il est également possible de modifier les propriétés optiques des DLC en incorporant des hétéroatomes. Ahmed *et al.* ont montré la possibilité de contrôler la transparence de leurs couches élaborées par pulvérisation cathodique en changeant la concentration d'argent [119]. L'incorporation d'un hétéroatome dans la matrice de carbone s'accompagne généralement d'une réduction de la largeur de la bande interdite et par conséquent d'une diminution de la transparence. Cela a été observé dans le cas du phosphore à partir d'une certaine concentration seuil [115] et dans le cas de l'iode [116]. Cela est souvent dû à la formation de carbures ou à la graphitisation causée par l'incorporation de l'hétéroatome.



Hétéroatomes	Méthode de dépôt	Référence	Effets
Ti/Ta	PSII + sputtering	Baba 2002	$\sigma \nearrow$ avec Ta et Ti
Fe, Co, Ni, Mo	PSII + sputtering	Baba 2005	$\sigma \nearrow$ avec Mo
Si	PECVD	Okpalugo 2004	$\sigma \nearrow$ avec Si
I	CVD	Omer 2006	$\sigma \nearrow$ avec I
I	PECVD	Allon-Alaluf 1996	$\sigma \nearrow$ avec I/ type p
I, N	PECVD	Allon-Alaluf 1997	$\sigma \nearrow$ avec I et N
N	FCVA	Kleinsorge 2000	$\sigma \nearrow$ avec N
N	FCVA	Veerasamy 1993	$\sigma \searrow$ puis $\nearrow$ avec N
N	PLD ns + plasma	Aoi 2004	$\sigma \searrow$ avec N
Ni/Ta	PLD ns	Orlianges 2004	$\sigma \nearrow$ avec Ni et Ta
Ni/Ta	PLD fs	Sbai 2005	$\sigma \nearrow$ avec Ni et Ta
P	PLD ns	Mominuzzaman 2001	$\sigma \nearrow$ avec P

**Tableau I-6 : influence du dopage sur le comportement électrique des DLC ([104,109-117,120,121]) .**

D'autres travaux ont été effectués en vue d'améliorer les propriétés mécaniques. Wei *et al.* ont étudié des couches de DLC élaborées par PLD ns alliées à différents métaux : le cuivre, le titane et le silicium [122]. Ils ont montré que, contrairement à l'adhésion, les propriétés de contrainte, de dureté et de frottement dépendent de l'hétéroatome incorporé. Zhang *et al.* ont montré que la présence d'argon dans leurs couches de DLC élaborées par PECVD diminue le coefficient de frottement [118]. En incorporant du titane ou du molybdène dans des films de DLC déposés par pulvérisation cathodique, Miyake *et al.* ont montré que la dureté et la résistance à l'usure des films augmentaient [123].

L'incorporation d'hétéroatomes permet également de modifier la mouillabilité des films. Yao *et al.* ont étudié l'influence du fluor sur les propriétés d'un DLC [4]. Ils ont obtenu des films ayant une hydrophobicité approchant celle du PTFE (polytétrafluoroéthylène, dont la marque déposée la plus connue est le Teflon). Chen *et al.* ont également réussi à augmenter l'hydrophobicité en incorporant du fer et de l'aluminium [124].

D'autres types de fonctionnalités sont étudiés. Récemment, Marciano *et al.* [125] ont montré que l'incorporation de nanoparticules d'argent dans des films de DLC élaborés par PECVD augmentait leur résistance à l'oxygène. De plus, ils présentent des propriétés antibactériennes et pourraient donc avoir des applications dans le secteur biomédical [126].

## **I.5.2 Les couches de carbone dopées au bore (a-C :B)**

Le bore est utilisé depuis longtemps comme dopant dans le diamant ou le silicium. Dans la littérature, le carbone a été associé au bore par différentes méthodes d'élaboration. Les techniques les plus souvent utilisées sont le FCVA [127-129], le PECVD [47-49,130] et la PLD ns [131-135]. Plus rarement sont employées le PIIP [50], le MSIB [54] et la CVD [136]. Les effets recherchés sont l'amélioration de la densité de courant émis pour les dispositifs d'affichage [132,134], l'amélioration et le contrôle de la conductivité pour les

cellules photovoltaïques [48,133] ou encore la réduction des contraintes des films [127]. L'influence de l'incorporation de bore sur les propriétés des films de DLC est présentée dans le Tableau I-7.

Le dopage au bore des films de DLC n'améliore pas toujours leur conductivité électrique. Même en employant la même méthode d'élaboration, les effets sur la conduction électrique peuvent être contraires, comme le montrent les travaux de Kleinsorge [128] et Chhowalla [127]. Ronning *et al.* [54] ont observé une augmentation de la conductivité comme Kleinsorge *et al.*. Ils concluent de leurs mesures que, sous faible champ électrique, la conduction se fait principalement par sauts à distances variable (VRH : Variable Range Hopping [137]), alors que sous fort champ électrique, la conduction s'explique par émission de Frenkel-Poole [138]. Le mode de conduction VRH a également été observé par Vishwakarma *et al.* [136] dans le cas de couches de carbone amorphe dopées à faible taux de liaisons hybridées  $sp^3$  (graphite-like). Ils ont également remarqué que le mécanisme de conduction changeait à basse température et devenait de type Efros-Shklovskii [139].

Méthode de dépôt	[B] %at	Contraintes (GPa)	Gap optique (eV)	Dureté (GPa)	Résistivité (Ohm.cm)	$sp^3$ % (mesuré par EELS)	Référence
CVD	0 → 1,2	-	3,5 → 2,5	-	$10^9 \rightarrow 10^7$	-	Lee [140]
FCVA	0 → 4	>4 → ~2	-	48 → 46 (2%)	$10^7$ - $10^8 \rightarrow 5.10^{10}$ (pour 2%at)	85 → 70	Chhowalla [127]
FCVA	0 → 8	7,5 → 4	diminution	-	$10^6 \rightarrow 10$	83 → 78	Kleinsorge [128]
FCVA	0 → 15	7,5 → 1,5	-	55 → 10	-	-	Tan [141]
PLD ns	0 → 20	-	0,6 → 1	-	10 → 300	-	Tian [133]
MSIB	0 → 5	-	-	-	$10^{10} \rightarrow 10^6$	-	Ronning [54]

Tableau I-7 : influence du dopage au bore sur les propriétés des DLC.

Selon les cas, le bore permet d'augmenter ou de diminuer la largeur du gap optique. Kleinsorge *et al.* ont rapporté que le bore affecte peu les propriétés optiques tant que sa concentration ne dépasse pas 4% [128]. Une légère réduction du gap optique et du taux de liaisons hybridées  $sp^3$  est observée lorsque sa concentration augmente. Cette réduction a aussi été observée par Lee *et al.* [140] dans le cas de couches de DLC élaborés par CVD. L'effet inverse a été mesuré par Tian *et al.* [133] sur des couches de DLC élaborés par PLD ns.

L'incorporation de bore dans le DLC peut modifier d'autres propriétés. He *et al.* [50] ont montré que le bore permettait d'augmenter la dureté et de réduire les contraintes dans leurs films élaborés par PIIP. Cette réduction de contrainte a également été observée par Chhowalla *et al.* [127] et Kleinsorge *et al.* [128] dans le cas de DLC dopés élaborés par FCVA. D'après ces derniers, il suffirait d'une concentration en bore de 0,5 % pour réduire les contraintes compressives de 50%. Au-delà, l'incorporation de bore semble avoir peu d'influence. La réduction des contraintes compressives a été plus tard confirmée par Tan *et al.* [141] mais la diminution se fait plus progressivement. Tan *et al.* expliquent cette baisse de contrainte par un ordonnancement progressif du DLC lié à la formation d'agrégats  $sp^2$ . Ils font également état d'une baisse du taux de sites  $sp^3$  lorsque la concentration en bore augmente.

L'effet du dopage sur la structure du DLC varie selon les conditions expérimentales. D'après des mesures Raman effectuées par Kautek *et al.* [131], la structure du DLC dopé élaboré par PLD ns ne semble pas affectée. D'après des mesures Raman effectuées par He *et al.* [50], la présence de bore induit une augmentation de liaisons hybridées  $sp^3$ . D'après Chhowalla *et al.* [127], le bore stabilise la phase  $sp^3$ . A l'inverse, d'après des mesures Raman [132,141], XPS [142] et EELS [128], le bore induit une diminution du taux de sites  $sp^3$ . D'après des calculs *ab initio* [143], le bore incorporé dans le DLC n'est pas tétraédrique et n'affecte pas le taux de sites  $sp^3$ . La présence de liaisons CB est également signalée par plusieurs auteurs : que ce soit pour du dopage [50,142] ou dans le cas d'une superposition d'une couche de carbone et de bore déposée par PLD ns [134].

## 1.6 Conclusion

Le DLC est une famille de matériau unique dont les propriétés sont très variables et peuvent être ajustées en jouant sur les paramètres d'élaboration. Pour élargir leurs domaines d'application ou les rendre plus performants, les films de DLC sont alliés ou dopés. Les contraintes internes, la mouillabilité, la dureté, la rigidité, la résistivité, la transparence et le coefficient de frottement peuvent ainsi être modifiés.

Le dépôt par ablation laser permet d'obtenir une large gamme de DLC en jouant sur les paramètres d'élaboration. Le taux de sites  $sp^3$ , facteur influençant grandement les propriétés du matériau, est modifiable en changeant les paramètres laser : longueur d'onde, fluence et durée d'impulsion. Parmi les nombreux éléments d'addition testés, l'effet du bore sur les différentes propriétés des DLC a été étudié mais est encore mal connu. Etant donné la variété des films de DLC existants et les différentes méthodes de dopage il est difficile de généraliser les effets de l'incorporation du bore.

Cette thèse a pour but de mieux connaître les effets du bore sur les films de DLC élaborés par ablation laser femtoseconde et nanoseconde. La structure des films de DLC est étudiée dans le chapitre 3. L'étude des propriétés électriques et mécaniques des films est présentée au chapitre 4. Les outils et les méthodes utilisés pour ces études sont présentés dans le second chapitre.

## **Chapitre 2 : Méthodes expérimentales**



Dans ce chapitre seront abordées les deux méthodes de dépôt par ablation laser employées pour élaborer les couches de DLC étudiées. Dans un second temps, un bilan des techniques de caractérisation utiles pour connaître leurs structures et leurs morphologies sera effectué. Le choix de ces techniques pour l'analyse des couches sera discuté. Les techniques employées dans cette étude seront ensuite détaillées. Enfin, les moyens d'étude des propriétés mécaniques et électriques seront présentés.

## II.1 Dispositifs de dépôt par ablation laser

Dans le cadre de cette thèse, deux lasers ont été utilisés pour réaliser les dépôts par ablation : un de durée d'impulsion femtoseconde et un de durée d'impulsion nanoseconde. Les deux types de dépôt se font dans la même enceinte en changeant le hublot d'entrée du laser, afin de maximiser la transmission du faisceau en fonction de sa longueur d'onde.

### II.1.1 Enceinte de dépôt

Les dépôts de couches minces sont réalisés sous vide secondaire (typiquement  $10^{-6}$  mbar) dans une enceinte ultra-vide en acier inoxydable commercialisée par MECA 2000 (Figure II-1 et Figure II-2).

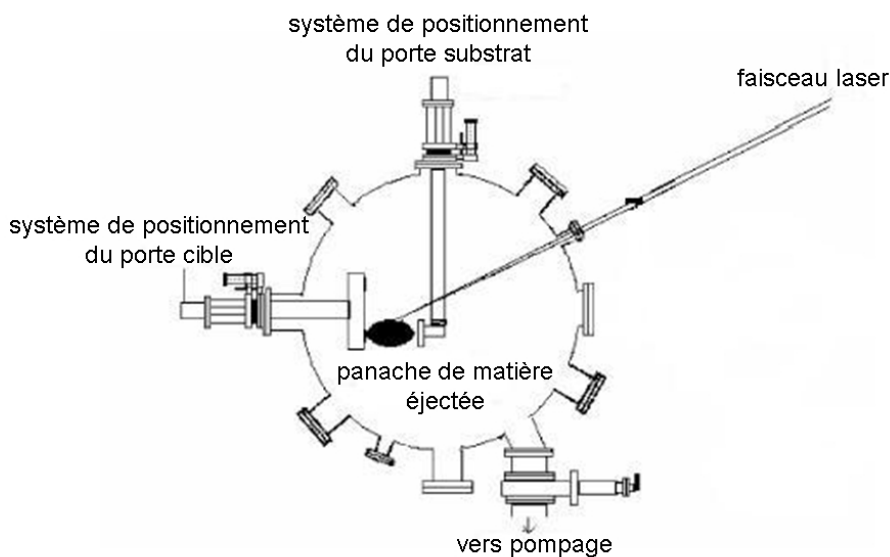


Figure II-1 : schéma du dispositif expérimental de dépôt.

Une pompe sèche Triscroll 300 VARIAN permet d'atteindre le vide primaire. Le vide secondaire est obtenu grâce à une pompe turbomoléculaire VARIAN TurboV301. Une vanne micro fuite Varian permet d'introduire du gaz avec un débit contrôlé. La pression dans l'enceinte est mesurée grâce à une jauge Sky™ Leybold Inficon IR090. Combinant un système Pirani et un système de cathode chaude, la jauge fonctionne de  $10^{-10}$  à  $10^3$  mbar.

L'enceinte comprend un porte cible et un porte substrat. Le porte cible peut contenir 8 cibles rotatives pouvant changer de position pendant le dépôt. Les cibles sont également rotatives de façon à ablater de façon homogène la surface en formant des sillons

concentriques. Le porte substrat rotatif est muni d'un four pour permettre des dépôts à haute température (jusqu'à 800°). La position du porte cible est modifiable de façon à conserver la même distance entre la cible et la lentille. Le porte substrat est également amovible permettant d'ajuster sa position par rapport à la cible. La distance entre la cible et le substrat est fixée à 3,8 cm pour tous les dépôts.

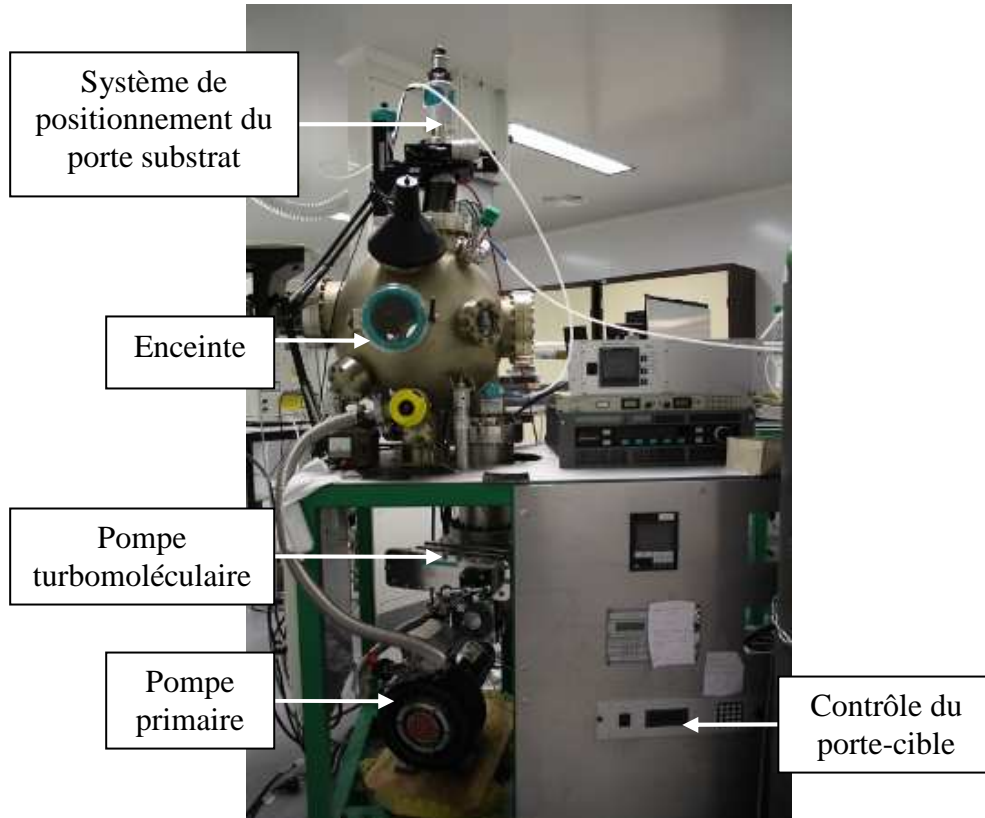


Figure II-2 : photographie de l'enceinte de dépôt.

### II.1.2 Dispositif de dépôt par ablation laser femtoseconde

Le laser utilisé est de type Ti : saphir (Concerto BMI/TCL) développé par Thalès. Ses caractéristiques sont détaillées dans le tableau ci-dessous :

Longueur d'onde	800 nm
Energie par impulsion	1,5 mJ maximum
Largeur temporelle d'impulsion	150 fs
Fréquence de répétition	1 KHz

Tableau II-1 : caractéristiques du laser femtoseconde.

Le laser est constitué de 3 éléments principaux schématisés sur la Figure II-3. Le premier, un oscillateur commercialisé par Coherent, délivre des impulsions ultra-brèves (100 fs) pour une énergie d'environ 1,6 nJ à une longueur d'onde de 800 nm et une cadence de 80 MHz. Le second, un laser de pompe YLF (Yttrium Lithium Fluoride) fourni par Thalès, délivre des impulsions nanosecondes avec une puissance de 16 W et une cadence de 1 KHz. Le dernier élément, un amplificateur de type Concerto fourni par Thalès, utilise les faisceaux des deux autres éléments pour produire le faisceau d'impulsion femtoseconde à haute énergie qui est utilisé pour les dépôts. Les durées d'impulsion, typiquement de 150 fs, sont mesurées par autocorrélation [91].

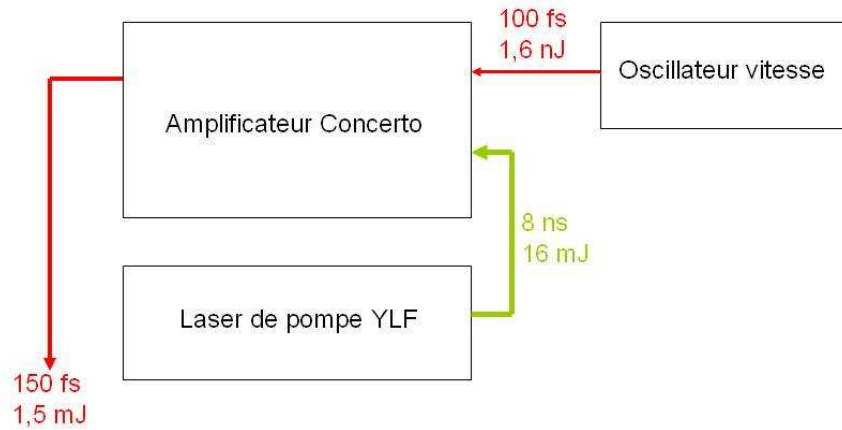


Figure II-3 : Source laser femtoseconde.

L'oscillateur vitesse délivre des impulsions courtes de très faible énergie. Le faisceau doit donc être amplifié pour atteindre une énergie de l'ordre du mJ en vue des applications de dépôt par ablation. Pour cela, on se sert du laser de pompe nanoseconde YLF et de l'amplificateur à dérive de fréquence Concerto. Or, des faisceaux d'impulsion 150 fs et d'énergie 1 mJ conduisent à des puissances crête de  $10^9$  à  $10^{10}$  W. De telles puissances endommageraient les milieux amplificateurs. Afin d'éviter cela, une méthode spécifique d'amplification est employée : la méthode d'amplification par dérive de fréquence [144]. Par cette méthode, l'amplification des impulsions femtosecondes est réalisée après la dispersion temporelle de ses composantes fréquentielles. Grâce à cette dispersion, l'énergie est concentrée sur une échelle de temps plus longue et la puissance crête est ainsi réduite à des niveaux inférieurs aux seuils d'endommagement des composants optiques. L'amplification de l'impulsion étirée se fait par l'intermédiaire de 2 types d'amplificateurs : un de type régénératif et un de type multipassage. Dans le cas de l'amplification multipassage, l'amplication s'effectue en passant plusieurs fois par un cristal de Ti : Saphir. Dans le cas de l'amplificateur régénératif, les impulsions sont piégées au sein d'une cavité résonante abritant un deuxième cristal Ti : Saphir. L'injection et l'éjection de la cavité régénérative sont synchronisées avec le pompage du cristal Ti-Saphir par le laser YLF afin d'optimiser l'amplification. La synchronisation est gérée par le boîtier d'alimentation et de synchronisation MEDOX fabriqué par Thalès. L'impulsion amplifiée est ensuite extraite des étages amplificateurs et est recomprimée temporellement pour obtenir au final des impulsions de 150 fs avec une énergie de l'ordre du millijoule.

Le faisceau est conduit jusqu'à l'enceinte par une série de 5 miroirs en BK7 traités anti-reflets et d'un diaphragme. Afin d'obtenir des fluences élevées, le faisceau est grossi en passant par un télescope. En effet, plus le diamètre du faisceau est grand, plus la surface insolée au point focal est petite. Une lentille de focale 50 cm, montée sur une platine de déplacement micrométrique, focalise le faisceau sur la cible. L'énergie est mesurée avec un mesureur de puissance Gentec solo 2 après avoir traversé la lentille convergente. L'énergie du faisceau au niveau de la cible est calculée en prenant en compte la transmission du hublot de silice qui est de l'ordre de 90%. Le faisceau arrive sur la cible avec un angle à  $45^\circ$ . Le panache d'ablation ainsi généré est éjecté perpendiculairement à la cible et est donc dirigé préférentiellement vers le substrat.



### II.1.3 Dispositif de dépôt par ablation laser nanoseconde

Le laser utilisé est de type excimère impulsif KrF de marque Lambda Physik. Ses caractéristiques sont détaillées dans le Tableau II-2:

Longueur d'onde	248 nm
Energie par impulsion	400 mJ maximum
Largeur temporelle d'impulsion	20 ns
Fréquence de répétition	10 Hz maximum

Tableau II-2 : caractéristiques du laser excimère.

*Excimère* vient de l'expression anglaise « excited dimer ». Les excimères sont des molécules qui ne peuvent être stables que lorsqu'elles sont excitées. Le rayonnement laser est émis lors de la désexcitation de la molécule. Le terme exact pour les halogénures de gaz rare, tels que KrF et ArF, est *exciplexe* pour « excited molecular complex ».

Le laser est conduit par une série de 3 miroirs jusqu'à l'enceinte de dépôt. Pour corriger la divergence du faisceau, un collimateur a été ajouté à la sortie du laser. Un filtre autoformé, c'est-à-dire dont l'ouverture est créée directement par le laser, est également ajouté au point focal de la première lentille afin d'améliorer la qualité du faisceau en coupant les ASE (Amplified Spontaneous Emission). Dans le cas des dépôts à faible fluence, une énergie basse et stable est requise. Or, le laser ne peut délivrer d'impulsions stables à faible énergie. Afin d'obtenir des fluences faibles et stables, un séparateur de faisceau est placé sur le trajet optique. On obtient ainsi, tout en travaillant à haute énergie, une impulsion d'énergie faible et stable. Le montage optique est illustré sur la Figure II-4.

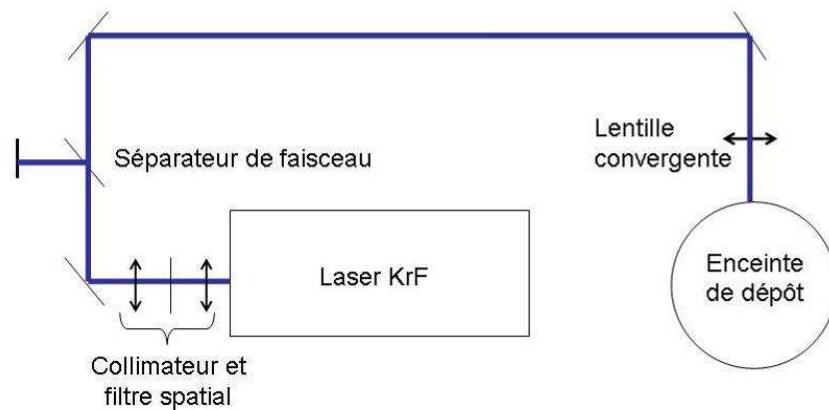


Figure II-4 : schéma du montage optique.

### II.1.4 Détermination de la fluence laser

La fluence, notée  $F$ , est un des paramètres les plus importants du procédé de dépôt par ablation laser. Elle est le rapport de l'énergie par impulsion du laser  $E_p$  sur la surface du faisceau laser  $\Sigma$ :

$$F = \frac{E_p}{\Sigma} \quad \text{Équation II-1}$$

Dans cette étude, elle est déterminée en mesurant l'aire des impacts creusés par le laser sur la cible de graphite. Néanmoins, en procédant comme cela, on introduit une erreur due à la différence entre la surface du faisceau et la surface ablatée. En effet, si on suppose le profil spatial du faisceau comme gaussien (Figure II-5), la fluence  $F$  n'est pas homogène sur toute la surface. Elle dépend de la distance  $r$  au centre du faisceau et peut s'écrire dans l'approximation gaussienne [145] :

$$F(r) = F_{crête} e^{-2\frac{r^2}{\omega^2}} \quad \text{Équation II-2}$$

avec  $F_{crête}$  la fluence au centre du faisceau et  $\omega$  le rayon du faisceau. Seule la zone à l'intérieur de laquelle la fluence dépasse la fluence seuil  $F_{th(crête)}$  du matériau est ablatée. Celle-ci peut donc s'écrire :

$$F_{th(crête)} = F_{crête} e^{-2\frac{r_{th(crête)}^2}{\omega^2}} = F_{crête} e^{-2\frac{\Sigma_{th}}{\Sigma}} \quad \text{Équation II-3}$$

avec  $r_{th(crête)}$  le rayon de la surface ablatée,  $\Sigma$  la surface du faisceau et  $\Sigma_{th}$  la surface ablatée.

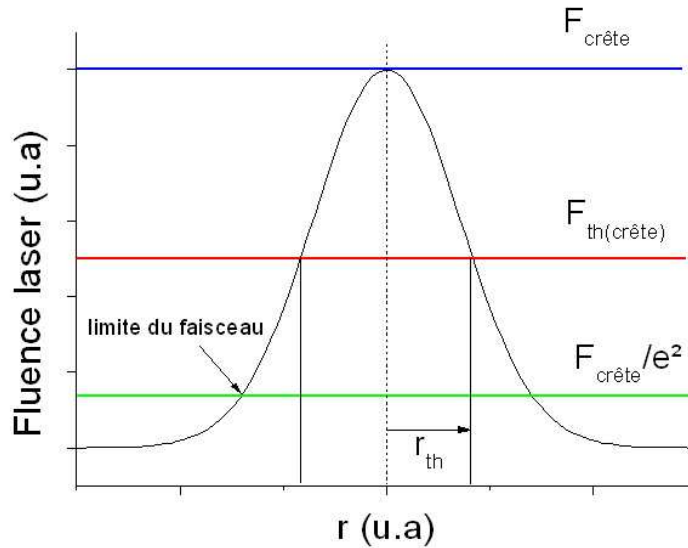


Figure II-5: distribution radiale de la fluence.

La surface ablatée peut donc s'écrire :

$$\Sigma_{th} = \frac{\Sigma}{2} [\ln F_{crête} - \ln F_{th(crête)}] \quad \text{Équation II-4}$$

Par définition, la valeur crête d'une grandeur gaussienne est le double de sa valeur moyenne. En prenant en compte l'Équation II-1, la surface ablatée peut s'écrire :

$$\Sigma_{th} = \frac{\Sigma}{2} [\ln F - \ln F_{th}] = \frac{\Sigma}{2} (\ln E_p - \ln E_{th}) \quad \text{Équation II-5}$$

$F_{th}$  est la fluence seuil moyenne et  $E_{th}$  l'énergie par impulsion minimum pour ablater le matériau. Il y a donc une relation linéaire entre la surface ablatée et le logarithme de l'énergie par impulsion. Le double du coefficient directeur de cette droite donne directement la surface du faisceau. De plus, par extrapolation au point où la surface ablatée est nulle, la fluence seuil peut être obtenue.

Pour des raisons pratiques et pour pouvoir comparer les résultats par rapport aux études précédentes [95,104], la méthode d'évaluation de fluence par la mesure de la surface d'impact a été utilisée. La fluence mesurée par cette méthode constitue une juste approximation si elle est voisine de la fluence seuil. Si la fluence choisie est grande par rapport à la fluence seuil, la surface ablatée est surestimée et, par conséquent, la fluence est sous estimée. La fluence seuil pour ablater le graphite est estimée autour de  $0,15 \text{ J/cm}^2$  [146] et  $2,23 \text{ J/cm}^2$  [147] pour une ablation laser femtoseconde et nanoseconde respectivement. Dans les deux cas, la fluence mesurée sera sous estimée.

Le temps d'ablation pour réaliser les impacts est choisi en fonction du laser. Etant donné la fréquence de répétition élevée du laser femtoseconde, 3 secondes suffisent pour réaliser un impact mesurable. Il n'en est pas de même pour l'excimère qui ne peut produire une impulsion que tous les dixièmes de seconde. Dans le cas de ce dernier, le temps choisi est de 40 secondes. En mesurant les impacts pour chaque position de lentille, on obtient la fluence en fonction de la position. La position de la lentille permet ainsi de sélectionner une fluence lors du dépôt. Un exemple d'étalonnage de la fluence est montré sur la Figure II-6.

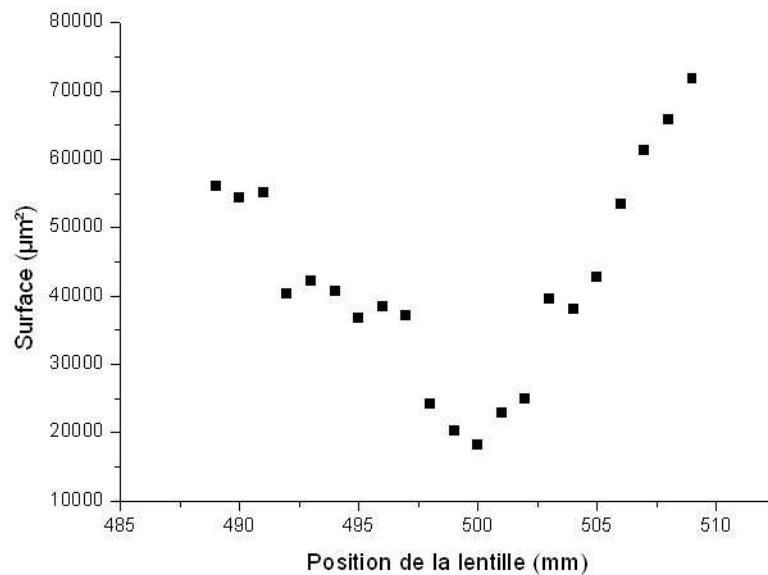


Figure II-6 : exemple d'étalonnage de la taille du spot laser en fonction de la position de la lentille de focalisation.

## II.1.5 Paramètres d'élaboration

### II.1.5.1 Choix des substrats

Le substrat utilisé dépend des caractérisations prévues sur la couche. La plupart des dépôts sont effectués sur silicium monocristallin dopé n (arsenic) orienté <100> et de résistivité 0,0025  $\Omega$ .cm.

Pour la caractérisation EELS, les couches sont déposées sur des monocristaux de NaCl. Cette technique analyse les électrons transmis à travers la couche mince après avoir dissous le substrat de NaCl dans l'eau.

Pour les mesures électriques, le substrat doit être fortement isolant. Des saphirs munis de contacts ont donc été employés. La préparation de ces saphirs est détaillée dans la partie II.3.

Pour les mesures tribologiques, des substrats d'acier poli (100C6) ont été utilisés afin de permettre une bonne conduction lors de la mesure de la résistance de contact.

Enfin, pour le microscope électronique à transmission, les dépôts sont faits sur des grilles de cuivre, dites « à trous », recouvertes d'une toile de carbone amorphe. Comme pour la caractérisation EELS, les trous permettent d'observer des zones sans interférence possible avec la toile de carbone amorphe.

Les types de substrat employés sont récapitulés dans le Tableau II-3.

Analyses \ Substrats	silicium dopé n	acier	grille de cuivre	NaCl	saphir
EELS				X	
Mesures électriques					X
Mesures tribologiques		X			
TEM			X		
Autres caractérisations	X				

Tableau II-3 : substrats employés en fonction du type de caractérisation.

### II.1.5.2 Nettoyage des substrats

Afin d'obtenir une bonne adhérence des films et d'éliminer les impuretés, les substrats sont nettoyés 3 minutes sous ultra sons dans de l'acétone, puis de l'éthanol. Ils sont ensuite séchés à l'azote.

Dans le cas des substrats d'acier et des saphirs, sur lesquels le DLC adhère moins bien, un décapage par plasma in situ est également réalisé. Ce système a été mis en place pour le décapage des têtes de prothèse en acier [95]. Le plasma est généré en appliquant une tension entre le porte substrat et l'enceinte. Dans le cas des substrats d'acier, pour éviter l'oxydation, le plasma est généré à partir d'une atmosphère d'argon pur. Dans le cas des saphirs, de l'oxygène est ajouté afin de supprimer les résidus organiques à la surface du substrat. Les conditions de décapage sont indiquées dans le Tableau II-4.

Substrat	P O <sub>2</sub> (mbar)	P Ar (mbar)	Courant imposé	Puissance	Durée
acier	-	1,6E-02	0,25 A	161 W	30 secondes
saphir	4,00E-02	1,00E-02	0,15 A	38 W	30 secondes

Tableau II-4 : conditions de décapage des substrats.

Les paramètres de décapage de l'acier ont été préalablement mis au point pour maximiser l'adhérence des DLC sur l'acier. Ceux du saphir ont été mis au point de façon à ne pas dégrader la résine. L'oxygène est présent en majorité de façon à favoriser un décapage chimique des traces organiques et ainsi favoriser l'adhérence du DLC. Le décapage se fait à partir d'une alimentation Pinnacle™ Plus+ 5 kW pouvant travailler à courant, tension continue ou puissance fixés et pulsés selon une fréquence choisie par l'utilisateur. Le plasma est amorcé en polarisant négativement le substrat par rapport à l'enceinte reliée à la masse. La surface de l'échantillon est alors bombardée par les ions présents dans le plasma. Le système de décapage est représenté sur la figure suivante.

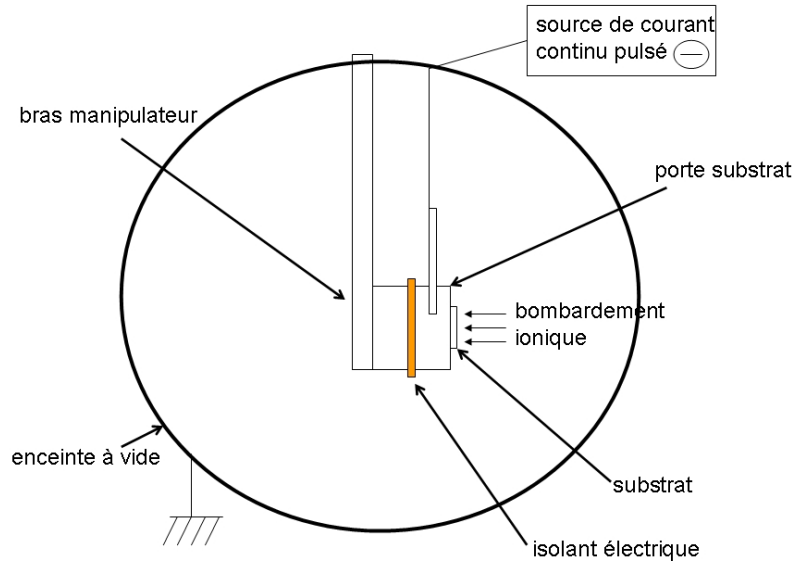


Figure II-7 : schéma du dispositif de décapage ionique [95].

### II.1.5.3 Etalonnage des vitesses de dépôt

Bien connaître la vitesse de dépôt du bore et du carbone est important car cela permet de contrôler le dosage de l'élément inséré dans la matrice carbonée. Le principe est simple : on dépose pendant un temps donné (suffisamment long pour être le plus précis possible) le carbone ou le bore. En mesurant l'épaisseur de la couche et en la divisant par le temps d'ablation, on en déduit une vitesse de dépôt.

Les épaisseurs des films sont mesurées avec un profilomètre mécanique Veeco Dektak<sup>3</sup> ST. L'épaisseur est évaluée en mesurant la hauteur de marche des films. La marche est créée en masquant le substrat pendant le dépôt avec les vis de fixation ou avec de la bande adhésive.

Les vitesses de dépôt du carbone et du bore dans les différentes conditions d'élaboration sont indiquées dans le Tableau II-5.

Fluence Cible	5 J/cm <sup>2</sup> (fs)	40 J/cm <sup>2</sup> (ns)	6 J/cm <sup>2</sup> (ns)
graphite	15 nm/mn	10 nm/mn	-
bore	9 nm/mn	-	0,25 nm/mn

Tableau II-5 : vitesses de dépôt du carbone et du bore en fonction de la fluence.

Dans le cas de la PLD ns, la fluence est choisie suffisamment importante pour obtenir une couche riche en liaisons  $sp^3$ , le taux de  $sp^3$  étant dépendant de la fluence [82]. En PLD ns, le dépôt de bore se fait dans des conditions différentes. En effet, en focalisant le faisceau sur la cible de bore dans les mêmes conditions que pour l'ablation du carbone, des microparticules sont éjectées (cf. chapitre 3). Or, dans cette étude, on souhaite réaliser des couches de ns-DLC dopé sans particules et permettre ainsi une dilution « atomique » du bore. En diminuant fortement la fluence ( $\sim 6 \text{ J/cm}^2$ ), par une augmentation de la surface insolée et une diminution de l'énergie employée, on obtient un film sans microparticules.

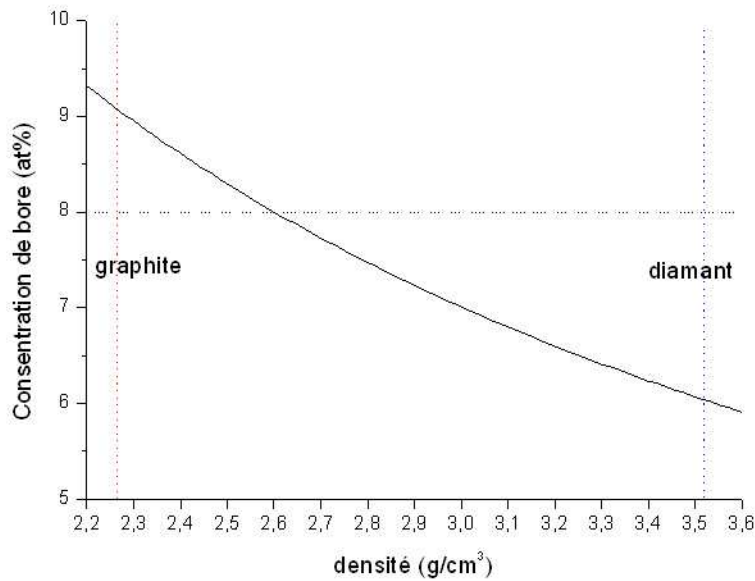
Dans le cas de la PLD fs, la fluence est fixée à  $5 \text{ J/cm}^2$  de façon à obtenir une bonne adhésion et de permettre la comparaison avec les études antérieures [95].

#### II.1.5.4 Réalisation des couches minces de DLC dopées au bore

Les couches de fs-DLC dopées sont réalisées par ablation successive du graphite et du bore. Les cibles de graphite, de pureté 99,997 %, sont fournies par CEP Industrie. Les cibles de bore, de pureté 99,97%, sont fournies par Neyco. La concentration de bore est ajustée en déposant une épaisseur totale de bore connue par rapport à une épaisseur de carbone donnée. Dans le cadre de cette étude, les concentrations données correspondent donc à des proportions d'épaisseur. Un rapide calcul montre que cette proportion en épaisseur est proche d'une concentration atomique du fait que les masses atomiques du bore et du carbone sont voisines. Considérons un film de DLC dopé composé de  $x \text{ nm}$  de bore pour une épaisseur totale de  $100 \text{ nm}$ . La concentration atomique de bore  $[B]$  dans le film peut alors s'écrire :

$$[B] = \frac{\frac{\rho_B V_B N_A}{M_B}}{\frac{\rho_B V_B N_A}{M_B} + \frac{\rho_{DLC} V_{DLC} N_A}{M_C}} = \frac{1}{1 + \frac{(100-x)M_B \rho_{DLC}}{x \rho_B M_C}} \quad \text{Équation II-6}$$

avec  $\rho_B$  la densité du bore,  $\rho_{DLC}$  la densité du DLC,  $M_B$  la masse molaire du bore,  $M_C$  la masse molaire du carbone,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $V_B$  le volume de bore déposé et  $V_{DLC}$  le volume de DLC déposé. Cette concentration est tracée en fonction de la densité du DLC, pour une épaisseur de  $8 \text{ nm}$  de bore, sur la Figure II-8. On peut remarquer que pour une certaine valeur de  $\rho_{DLC}$  la concentration atomique calculée est identique à la concentration « en épaisseur » prévue. L'erreur faite sur l'estimation de la concentration dépend de la densité du DLC utilisée pour le calcul. En prenant une densité de  $3 \text{ g/cm}^3$  typique d'un DLC déposé par PLD nanoseconde [82], l'écart est d'environ 14%.



**Figure II-8 : concentration atomique de bore calculée en fonction de la densité du DLC pour une concentration « en épaisseur » de 8%.**

Pour réaliser un film de 100 nm de fs-DLC contenant 8% de bore, 8 nm de bore et 92 nm de carbone seront déposés alternativement. Dans ce cas là, le carbone sera déposé pendant  $92 / 15 = 6,13$  minutes et le bore pendant  $8 / 9 = 0,89$  minute. La première et la dernière couche déposées sont systématiquement constituées de carbone. Il y a donc  $n+1$  couches de carbone pour  $n$  couches de bore.  $n$  est choisi de façon à que le bore soit bien réparti dans le film. Le temps d'ablation du bore est fixé à 1 seconde. Pour réaliser la couche, 54 séquences d'ablations d'1 seconde de bore seront donc nécessaires. Et par conséquent ces 54 séquences seront alternées avec 55 séquences d'ablation du carbone d'une durée de  $6,13/55$  minutes, soit 6,7 secondes. Le Tableau II-6 récapitule les paramètres d'élaboration du film.

	Durée d'une séquence	Nombre de séquences
<b>Bore</b>	1 seconde	54
<b>Carbone</b>	6,7 secondes	55

**Tableau II-6 : paramètre d'élaboration d'un film de fs-DLC constitué de 8% de bore en épaisseur.**

Les ns-DLC dopés sont réalisés suivant le même principe.

## II.2 Caractérisation analytique et structurale

Afin de connaître la structure des films et leur morphologie, plusieurs techniques complémentaires ont été employées. Dans le cadre de cette thèse, on cherche principalement à accéder à la structure, à la nature des liaisons chimiques, à l'hybridation du carbone et à la concentration atomique de l'élément introduit. Il convient donc de choisir adéquatement les techniques pouvant fournir ces informations. La plupart des techniques utilisées et le type d'information qu'elles délivrent sont récapitulées dans le Tableau II-7. Le Tableau II-8 regroupe les techniques de caractérisation de couches minces communément employées. En complément, le Tableau II-9 compare les techniques les plus souvent utilisées pour l'étude des DLC.

	XPS	FTIR	RBS NRA	ERDA	TEM EELS	XANES	Raman	NMR
Analyse élémentaire	•		•		•	•		
Analyse H				•				•
Liaisons chimiques	•	•			•	•	•	•
Hybridation carbone					•	•	•	•
Ordre local et nanostructure					•	•	•	

Tableau II-7 : Techniques les plus utilisées en fonction de l'information recherchée [104].

Les couches étudiées contiennent des éléments légers dont les numéros atomiques sont proches : le bore ( $Z=5$ ) et le carbone ( $Z=6$ ). Les techniques insuffisamment sensibles à ces éléments ne seront donc pas utilisées : RBS et EDS (cf. tableau 8).

Une des informations les plus importantes concernant les couches de type DLC est le taux de liaisons hybridées  $sp^3$ . Ce taux peut être évalué par plusieurs techniques de caractérisation. La technique de mesure la plus directe est la résonance magnétique nucléaire (NMR) [1]. Cependant, une masse importante d'isotope 13 de carbone, et donc de DLC (~ 50 mg), est requise pour ce type d'analyse. En supposant qu'on dépose environ 15 nm/mn de DLC de façon homogène sur une surface de 2 cm<sup>2</sup> et en prenant une densité de 3 g/cm<sup>3</sup>, il faudrait atteindre une épaisseur d'environ 8 µm. Cela revient à un temps de dépôt d'environ 555 minutes. Cette technique a donc été écartée pour des raisons pratiques.

Le taux de liaisons  $sp^3$  est également évaluable par spectroscopie de structure près du seuil d'absorption des rayons X (XANES). Cette technique requiert une source synchrotron et a donc été écartée. La spectroscopie Raman permet également d'accéder à cette information et est employée communément pour déterminer la structure des DLC [82,153,154]. Cette technique a donc été employée. En spectroscopie Raman visible, les liaisons hybridées  $sp^3$  n'apparaissent pas sur les spectres à cause de la grande différence de section efficace (cf § II.2.1.2). Les spectroscopies Raman visible et UV ont donc été employées.



## Chapitre 2 : Méthodes expérimentales

Méthode	Source d'excitation	Energie de la source (keV)	Signal détecté	Profondeur d'analyse (nm)	Résolution en profondeur (nm)	Résolution latérale ( $\mu\text{m}$ )	Limite d'analyse (ppm)	Numéro atomique minimum	Préparation des échantillons
<b>AES</b>	électrons	1-20	électrons	<5	0,3-3	0,1-3	$10^3$	>3	facile
<b>AFM</b>	champ électrique*	-	électrons*	<1	$10^{-3}$ , $10^3$	$0,1-10^5$	-	-	facile
<b>EDS</b>	électrons	1 - 30	rayons X	$10^3$ $10^4$	1	1	$10^3$	>11	facile
<b>EELS</b>	électrons	$2 \cdot 10^{-4}$ 2	électrons	<5	0,3	1,00E+04	$10^3$	>1	-
<b>EMPA</b>	électrons	1-50	électrons	<100	1	1	$10^2$	>4	facile
<b>RBS</b>	ions	$\leq 1000$	ions	1000-3000	3-20	1-1000	1	>6	-
<b>Raman</b>	IR, visible, UV	-	IR, visible, UV	-	-	-	-	-	facile
<b>SAD</b>	électrons	20-120	électrons	<100	100	<0,001	-	-	difficile
<b>SEM</b>	électrons	1-30	électrons	<10 (électrons secondaires)	-	1	-	-	facile
<b>STM</b>	champ électrique	-	électrons	<1	$10^{-3}$ - $10^3$	$0,1 - 10^5$	-	-	facile
<b>MET</b>	électrons	100 - 1000	électrons	<100	100	<0,001	-	-	difficile
<b>XPS</b>	rayons X ou UV	-	électrons	<10	0,2-5	15-1000	$3 \cdot 10^3$	>2	facile
<b>GIXRD</b>	rayons X	-	rayons X	> $10^3$	-	-	-	-	facile

\* AFM en mode conducteur.

*Les acronymes anglais sont détaillés dans le glossaire au début du manuscrit.*

**Tableau II-8 : caractéristiques des méthodes analytiques des couches minces les plus souvent utilisées (liste non exhaustive) [148].**

	Apports et avantages	Limitations	Difficultés
<b>XPS</b>	Analyse élémentaire Identification des états chimiques Quantification possible	Analyse limitée à l'extrême surface (<5 nm)	Interprétation signal carbone controversée
<b>FTIR</b>	Identification fine des liaisons C-H et C-X (dopant)	Analyse quantitative peu précise	Superposition des bandes C-C et C-H
<b>RBS et NRA</b>	Analyse élémentaire qualitative et quantitative: dosage des dopants en fonction de la profondeur Accès indirect à la masse volumique	Insensible à H Différenciation du bore et du carbone (Z voisins)	Effets de charges et dégâts d'irradiation possibles
<b>ERDA</b>	Quantification de l'hydrogène	Profondeur sondée limitée à quelques centaines de nm	Effets de charges et dégâts d'irradiation possibles
<b>TEM/EELS</b>	Sensibilité à l'environnement chimique élémentaire et notamment l'hybridation du carbone Imagerie et diffraction de nanocristaux possible	Analyse limitée à une faible épaisseur (<100 nm)	Préparation délicate des échantillons Effets de charge et dégâts d'irradiation possibles
<b>XANES</b>	Sensibilité à l'environnement chimique élémentaire et notamment l'hybridation du carbone Résolution énergétique supérieur à celle de EELS	Analyse limitée à une faible épaisseur (5 à 50 nm suivant mode de détection)	Synchrotron requis Interprétation fine souvent délicate à conduire
<b>Raman visible</b>	Identification des liaisons Sensibilité qualitative et quantitative au désordre	Faible sensibilité C sp <sup>3</sup>	Spectres souvent constitués de bandes larges
<b>Raman UV</b>	Idem que Raman visible+ bonne sensibilité Csp <sup>3</sup>		Spectres souvent constitués de bandes larges
<b>NMR</b>	Analyse <sup>1</sup> H, <sup>13</sup> C, <sup>15</sup> N... Quantification précise de l'environnement chimique	Abondance naturelle faible de certains noyaux (Ex : <sup>13</sup> C)	Conditionnement du DLC (~50 mg pulvérulent)

Les acronymes anglais sont détaillés au début du manuscrit.

Tableau II-9 : Comparatif de quelques techniques de caractérisation utilisées pour les DLC [149].

En complément de l'analyse de la structure des couches, le microscope à transmission haute résolution a été utilisé. Il permet notamment de distinguer les structures amorphes ou cristallines présentes dans le film. De plus, en supplément des images haute résolution des cristaux, on peut avoir accès à leur structure cristalline grâce à son mode de diffraction de zones (SAD).

La nature des liaisons chimiques peut être déterminée par spectroscopie des photoélectrons X (XPS) et par spectroscopie des pertes d'énergie d'électron (EELS). Ces deux techniques permettent également d'évaluer les concentrations atomiques. La spectroscopie infra rouge est surtout employée pour la caractérisation des DLC hydrogénés étant donné qu'elle est principalement sensible aux liaisons C-H [1]. On ne l'emploiera donc pas dans cette étude.

Pour étudier la morphologie des couches les techniques de microscopie habituelles SEM et AFM ont été employées.

Les moyens de caractérisation analytique et structurale utilisés dans le cadre de cette thèse sont décrits dans les paragraphes suivants.

## **II.2.1 Techniques de caractérisation physico-chimiques**

### **II.2.1.1 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)**

Cette technique permet l'analyse de la surface d'un matériau afin de connaître l'environnement chimique des atomes. Une quantification élémentaire est également possible.

L'échantillon est placé dans une enceinte ultravide puis est irradié par des photons X monochromatiques d'énergie  $h\nu$ . Les électrons d'énergie de liaison  $E_l$  sont expulsés lors de la désexcitation des atomes et ont une énergie cinétique maximale  $E_c = h\nu - E_l$ . L'énergie des photons X étant connue, en mesurant  $E_c$ , on peut ainsi accéder à  $E_l$  et déterminer les types de liaisons présents dans le matériau. La profondeur d'analyse dépend du libre parcours moyen des électrons émis. Celui-ci étant de quelques nanomètres, cette technique ne permet de sonder que l'extrême surface du matériau.

Les spectres ont été acquis et traités à l'école des Mines de Saint-Étienne par Mr Vincent Barnier et Mr Pierre Passet. Les couches ont été analysées avec un spectromètre XPS CAMECA-RIBER avec une source Al K alpha monochromatique de 1486,6 eV. Le diamètre du spot s'élève à 400 microns.

Cette technique est très employée pour l'étude des DLC dopés puisqu'elle permet de quantifier l'élément d'insertion et d'identifier les types de liaisons chimiques présents. Il est notamment possible de vérifier si le carbone se lie à l'élément dopant [134,135]. Elle est également utilisée pour estimer le rapport  $sp^2$  sur  $sp^3$  des couches minces de DLC mais les interprétations des spectres à cette fin sont sujets à controverse [150,151]. Dans le cadre de cette thèse, cette technique est essentiellement employée afin de déterminer le type de liaison du bore et d'estimer sa concentration dans les couches minces dopées.

### II.2.1.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse basée sur la détection de photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique.

Lorsqu'un photon d'énergie  $h\nu$  interagit avec une molécule vibrant à la fréquence  $\nu_v$ , différents phénomènes, schématisés sur la Figure II-9, peuvent se produire.

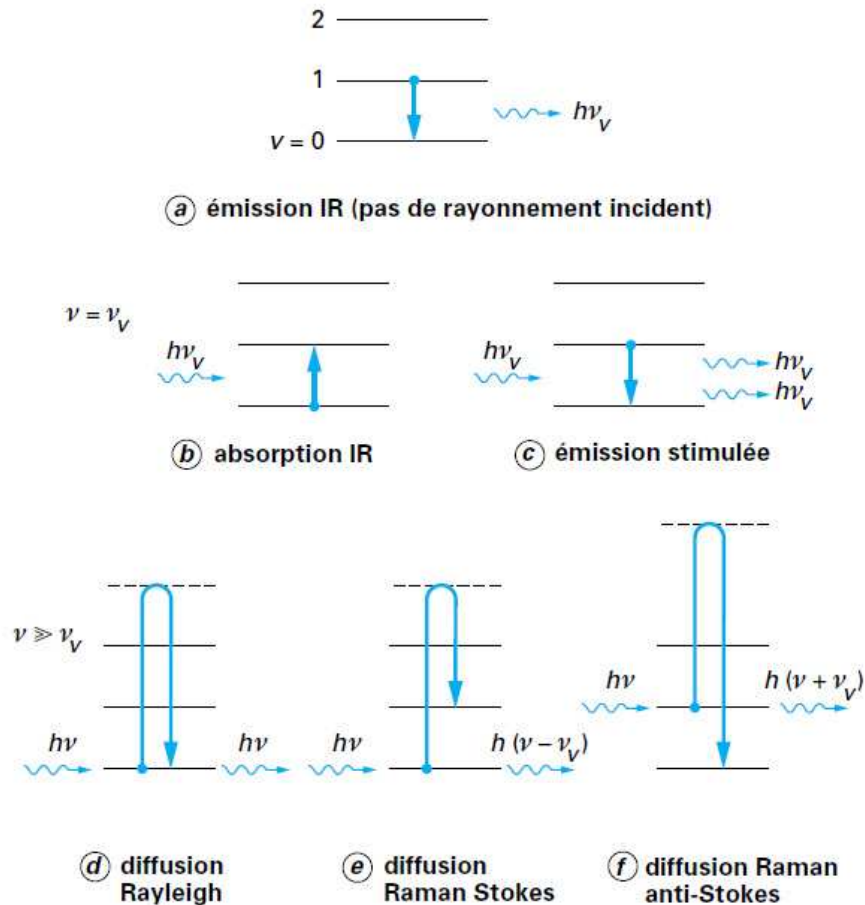


Figure II-9 : Interactions entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle [152].

Si  $\nu = \nu_v$ , le phénomène le plus probable est l'absorption du photon par la molécule, lui permettant de passer au niveau d'énergie supérieur. La molécule peut également réémettre 2 photons d'énergie  $h\nu_v$ . Dans ce cas, il s'agit de l'émission stimulée, base du rayonnement laser.

Si  $\nu$  est très grand par rapport à  $\nu_v$ , le phénomène le plus probable est la diffusion élastique des photons. Ce mode de diffusion est appelé diffusion Rayleigh. Un autre phénomène beaucoup moins probable, concernant environ 1 photon sur  $10^8$ , peut se produire. Dans ce dernier cas, la molécule peut réémettre un photon d'énergie  $h(\nu + \nu_v)$  ou  $h(\nu - \nu_v)$ . Lorsque le photon diffusé inélastiquement possède une énergie inférieure à celle du photon incident, on parle de diffusion Raman Stokes. Dans le cas contraire, on parle de diffusion Raman anti-Stokes.

La différence de fréquence entre photon exciteur et photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

Les spectres sont collectés avec un spectromètre Raman dont le principe général est schématisé sur la Figure II-10. La lumière servant à sonder l'échantillon provient d'un laser. Selon l'échantillon ou le type d'analyse, le laser utilisé peut fournir des radiations allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. Un pré-monochromateur ou filtre interférentiel situé juste après le laser élimine les raies parasites plasma se trouvant au voisinage de la raie laser excitatrice. Le faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon avec un microscope. Celui-ci dirige ensuite les photons diffusés vers le spectromètre. La lumière diffusée passe par des filtres holographiques visant à éliminer le signal Rayleigh beaucoup plus intense que le signal Raman. Le faisceau passe ensuite par une fente permettant de localiser spatialement la lumière. La lumière collectée est ensuite dispersée selon sa longueur d'onde par l'intermédiaire d'un réseau de diffraction. Le nombre de traits du réseau utilisé, allant de 600 à 3600 traits/mm, détermine la résolution en nombre d'onde du spectre obtenu. Chaque radiation est ensuite focalisée sur le détecteur, une caméra CCD dans le cas présent.

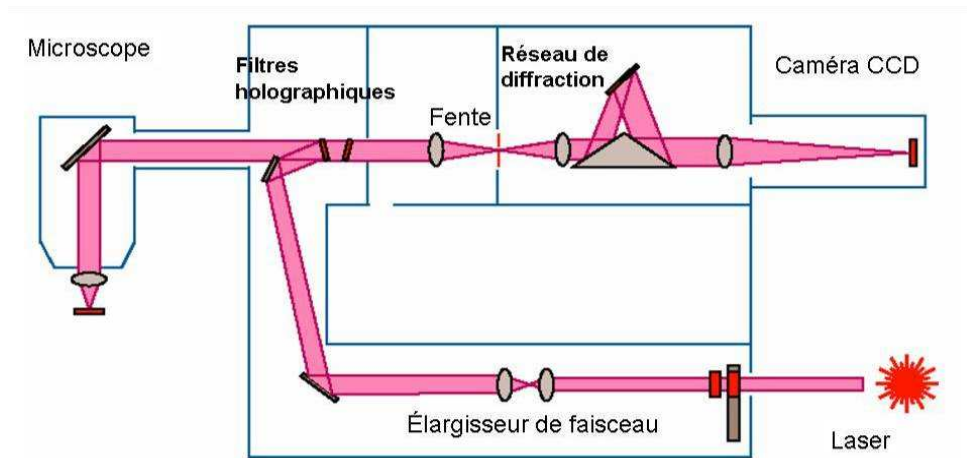


Figure II-10 : représentation schématique d'un spectromètre Raman.

Les informations tirées d'un spectre Raman sont multiples (cf. Figure II-11):

- la position des raies renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon,
- la largeur des pics à mi hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon,
- l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration relative de l'espèce.

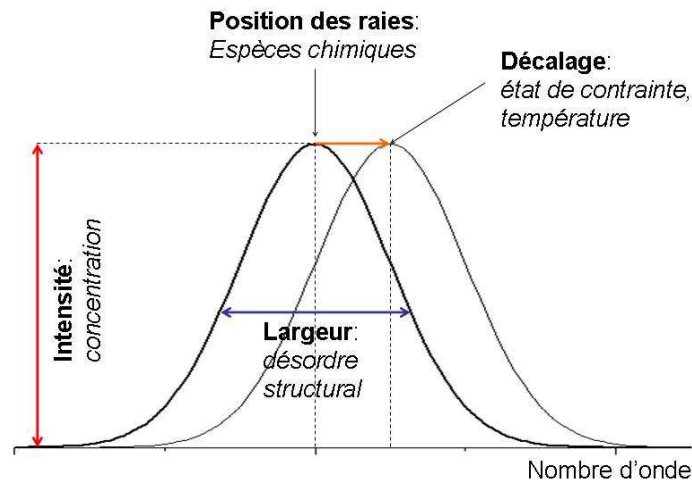


Figure II-11 : informations quantitatives et qualitatives fournies par une raie Raman.

Il est à noter que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Toutefois, si le laser est trop puissant, cela peut endommager le matériau et par conséquent modifier le spectre. Les DLC, qui sont des matériaux métastables, sont particulièrement sensibles à cela et risquent donc de se graphitiser si la densité de puissance du laser est trop élevée. On verra également que dans le cas des DLC, les positions des bandes sont sensibles à la fréquence utilisée [153]. Ce décalage peut donner des informations sur la structure de celui-ci. C'est pourquoi une analyse multi longueur d'onde a été effectuée dans cette étude.

Les spectres ont été acquis au sein de notre laboratoire avec un spectromètre Raman de la société Jobin-Yvon Aramis équipé de 4 lasers émettant des faisceaux de longueur d'onde 325, 442, 488 et 633 nm. La puissance sur les échantillons est gardée en dessous de 10 mW pour la radiation à 633 nm, 3,2 mW pour celle à 488 nm et 2,6 mW pour celle à 325 nm. L'appareil est équipé d'un microscope confocal améliorant sa résolution spatiale.

La spectroscopie Raman convient particulièrement pour l'étude des matériaux carbonés, les spectres étant très différents suivant leurs structures (cf. Figure II-12).

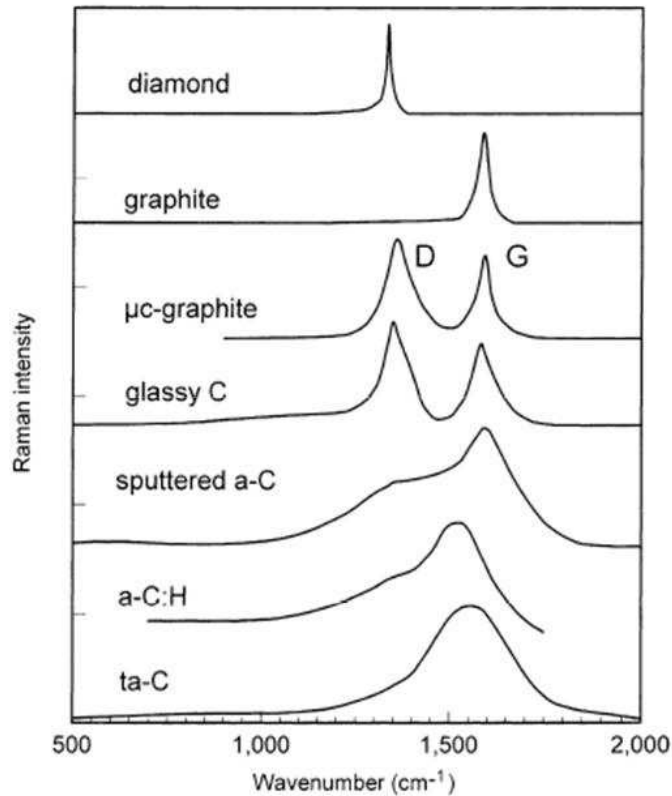


Figure II-12 : comparaison de spectres Raman correspondant à différentes formes de carbone [1].

Les spectres des matériaux carbonés sont en général composés de 2 bandes principales. La première, appelée bande D (pour « Disordered »), est liée aux vibrations des cycles  $sp^2$  désordonnés [153]. La seconde, appelée bande G (pour Graphite), est liée aux vibrations des liaisons  $sp^2$ , que ce soit en chaîne ou en cycle [154]. Une troisième bande, appelée bande T, est due aux vibrations des liaisons  $sp^3$ . Cette dernière n'est visible qu'en employant une source excitatrice ultraviolette. En effet, avec une source de lumière visible, le signal de la bande T est noyé par les signaux des 2 autres bandes, la section efficace de diffusion Raman du diamant étant 50 fois plus faible que celle du graphite. Par conséquent,

les principales informations déduites des spectres Raman concernent les liaisons hybridées  $sp^2$ .

Les principales informations déduites des spectres seront analysées selon les travaux de Ferrari et Robertson [153,154].

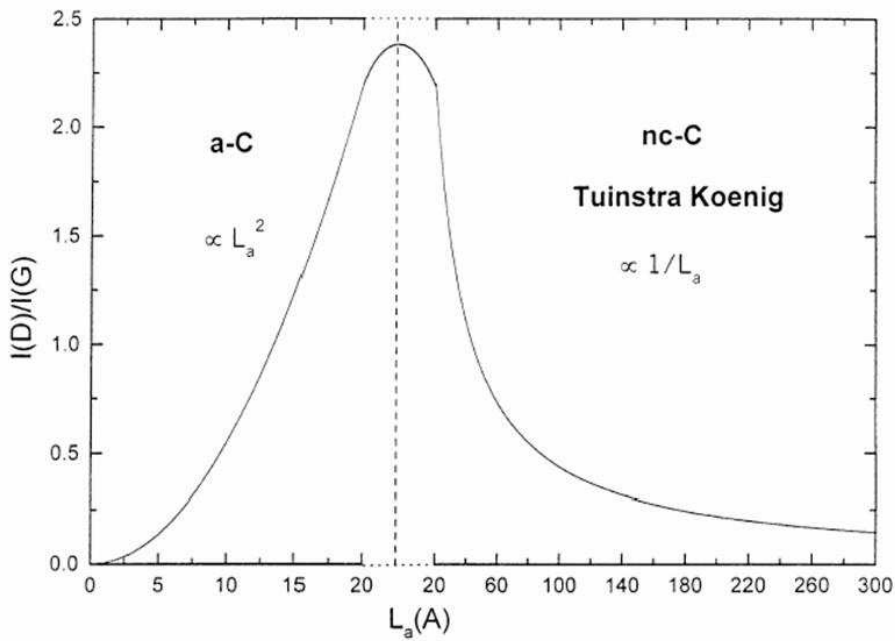
L'intensité du pic D est liée à la taille des cristallites  $L_a$ . Le rapport  $I_D/I_G$  permet d'évaluer la taille de ces grains grâce à la relation de Tuinstra Koenig [155] :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{c_1(\lambda)}{L_a} \quad \text{Équation II-7}$$

avec  $c_1$  une constante qui dépend de la longueur d'onde de la radiation excitatrice. Cependant, cette relation est seulement valable pour des cristallites de taille supérieure à 2 nm. En dessous de 2 nm, une autre relation a été établie par Ferrari *et al* [154] :

$$\frac{I_D}{I_G} = c_2(\lambda) \cdot L_a^2 \quad \text{Équation II-8}$$

avec  $c_2$  une constante qui dépend de la longueur d'onde de la radiation excitatrice. Les équations 7 et 8 sont représentées sur la Figure II-13:



**Figure II-13 : Variation du rapport des intensités des pics Raman  $I_D/I_G$  en fonction de la taille des agrégats  $sp^2$  d'après Ferrari et al [154].**

La dispersion du pic G, c'est à dire son changement de position lorsque la longueur d'onde de la radiation excitatrice varie, est principalement sensible au désordre topologique, c'est-à-dire à la taille et à la distribution morphologique des agrégats  $sp^2$  [156]. L'étude de cette dispersion permettra d'évaluer le degré de désordre dans les différents DLC étudiés.

La largeur à mi-hauteur de la bande G est principalement sensible au désordre structural et plus précisément à la distorsion et l'élongation des liaisons. Ce paramètre nous donnera donc un aperçu complémentaire du désordre présent dans les DLC.

### II.2.1.3 Spectroscopie des pertes d'énergie d'électrons (EELS)

La spectroscopie des pertes d'énergie d'électrons permet d'obtenir des informations sur l'environnement chimique élémentaire et notamment l'hybridation du carbone.

La technique consiste à faire traverser un faisceau d'électrons monochromatiques à travers l'échantillon et à mesurer leurs pertes d'énergie. Les électrons interagissent ainsi avec les plasmons, c'est-à-dire des excitations collectives d'électrons, et les électrons de cœur. Les spectres sont généralement constitués de 3 parties comme schématisées sur la Figure II-14.

- La première est le pic de perte nulle. Ce pic correspond aux électrons ayant été transmis élastiquement ou avec des pertes négligeables (inférieures à la résolution de l'appareil).
- La deuxième est la région de pertes faibles. Elles concernent les électrons ayant interagis avec les électrons faiblement liés des couches externes de l'atome.
- La dernière, la région de pertes lointaines, est constituée des électrons ayant subi des pertes multiples, le fond continu, et de ceux ayant interagi avec les électrons de cœur des atomes. Ces derniers sont répartis de telle sorte que leur énergie seuil correspond à leur énergie d'ionisation. Un spectre EELS typique est schématisé sur la Figure II-14.

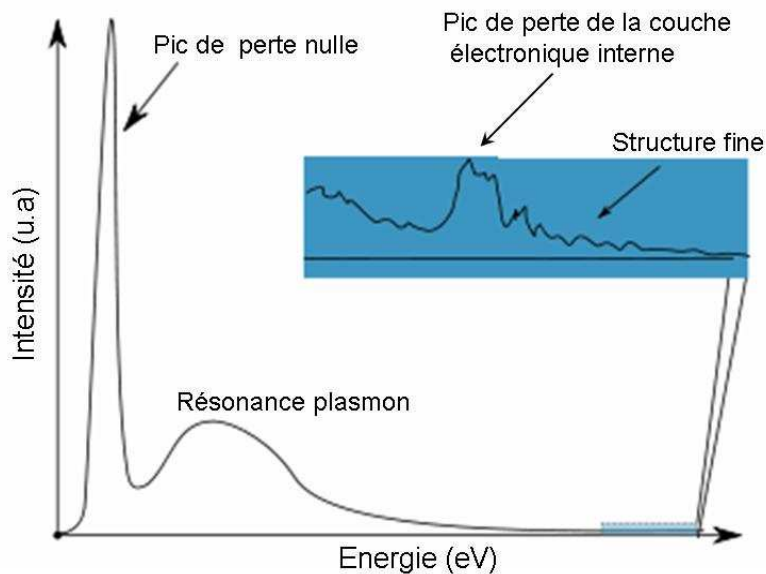


Figure II-14 : représentation schématique d'un spectre EELS [157].

De ces spectres plusieurs informations peuvent être déduites :

- l'épaisseur locale de l'échantillon.
- la constante diélectrique  $\epsilon(E)$ .
- l'ordre à courte distance.
- les liaisons chimiques.

Cette technique est souvent employée en couplage avec le microscope à transmission.

Dans le cadre de l'étude des DLC, elle est très utilisée pour évaluer le taux de liaisons hybridées  $sp^3$  [57,158,159]. En général, l'aire du pic d'ionisation du carbone est employée. Il existe également une méthode empirique recourant à l'énergie du pic du plasmon [160]. Cependant, la prudence s'impose pour cette méthode car l'énergie du pic du plasmon dépend de nombreux paramètres [161]. Par conséquent, le graphite et le carbone amorphe contenant



100% de sites  $sp^2$  présentent des énergies de pic plasmon différentes : respectivement 27 et 23 eV.

Dans le cadre de cette thèse, la spectroscopie des pertes d'énergie d'électrons servira essentiellement à déterminer les types de liaisons présents dans les couches de DLC.

Les spectres ont été acquis par M. Juan Carlos Lopez de l'Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla avec un spectroscope Gatan (766-2K) monté sur un microscope Philips CM200 opérant à 200 kV.

#### II.2.1.4 Microscopie électronique à transmission (TEM)

La microscopie électronique à transmission permet d'obtenir des informations sur la structure des couches, jusqu'à l'échelle atomique dans le cas de la haute résolution.

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau d'électrons. Il doit être suffisamment mince pour transmettre les électrons. Par un système de lentilles électromagnétiques, l'image de l'échantillon est projetée sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique. Il est également possible d'observer les clichés de diffraction de l'échantillon. Le TEM haute résolution est assez puissant pour visualiser les franges cristallines voire les colonnes atomiques d'un cristal. Couplé avec l'analyse des clichés de diffraction, il permet donc d'identifier les éventuelles structures cristallines présentes et leurs orientations. Cette technique a précédemment été utilisée avec succès pour l'étude des DLC alliés au tantale [104]. Elle a notamment permis l'identification des phases cristallines de tantale présentes dans les couches dopées. Dans le cadre de cette thèse, cette technique nous servira à examiner sous quelle forme le bore s'incorpore dans les DLC.

Les images TEM haute résolution ont été acquises par M. Jean-Noël Rouzaud de l'Ecole Normale Supérieure de Paris (Laboratoire de Géologie) avec un appareil JEOL 2010 opérant à 200 kV. La résolution en franges de réseau est de 0,11 nm. L'appareil est également équipé d'un analyseur de rayons X sélectif en énergie (PGT). Il permet des analyses chimiques élémentaires *in situ* sur des volumes inférieurs à 100 nm<sup>3</sup> avec une précision de 0,1%.

#### II.2.1.5 Microscopie électronique à transmission filtrée en énergie (EFTEM)

En couplant le principe de la spectroscopie EELS et le microscope électronique à transmission, il est possible de visualiser des images filtrées en énergie. Un élément en particulier ou un type de liaison peut ainsi être mis en évidence, localement ou en mode imagerie.

Les images EFTEM ont été réalisées par Mme Béatrice Vacher de l'Ecole Centrale de Lyon (Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes). L'appareil utilisé est un LEO 912 (tension d'accélération 120 kV) équipé d'un filtre d'énergie de type oméga et d'un système d'analyse EELS.

Pour l'analyse, une lame transverse de l'échantillon, suffisamment mince pour permettre une analyse EELS, doit être préparée. Pour cela, une technique de découpe FIB (Focused Ion Beam) est employée. Cette technologie permet de nano-usiner des lames très minces de l'ordre de 100 nm d'épaisseur par amincissement ionique (« lift-out ») [162,163]. A cette fin, des ions gallium  $Ga^+$  sont accélérés puis focalisés sur l'échantillon à usiner. Du platine est déposé sur l'échantillon avant usinage afin de le protéger de l'endommagement. La coupe FIB est schématisée sur la Figure II-15.

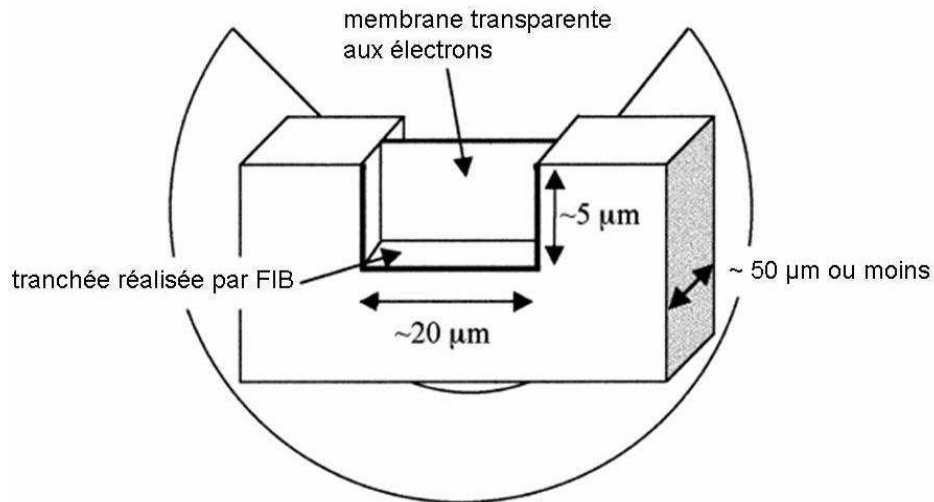


Figure II-15 : schéma d'une coupe FIB [162].

L'amincissement ionique s'effectue en plusieurs étapes schématisées sur la Figure II-16:

- Une première lame grossière est préparée en usinant d'un côté rectangulairement et de l'autre en formant des escaliers.
- Le côté gauche, le bas et une portion du côté droit sont usinés.
- L'échantillon est progressivement aminci jusqu'à l'épaisseur voulue.
- Eventuellement, un amincissement supplémentaire avec un angle de 1 à 2° peut être effectué pour les analyses HRTEM.

Après ces opérations, l'échantillon est arraché et collé sur une grille.

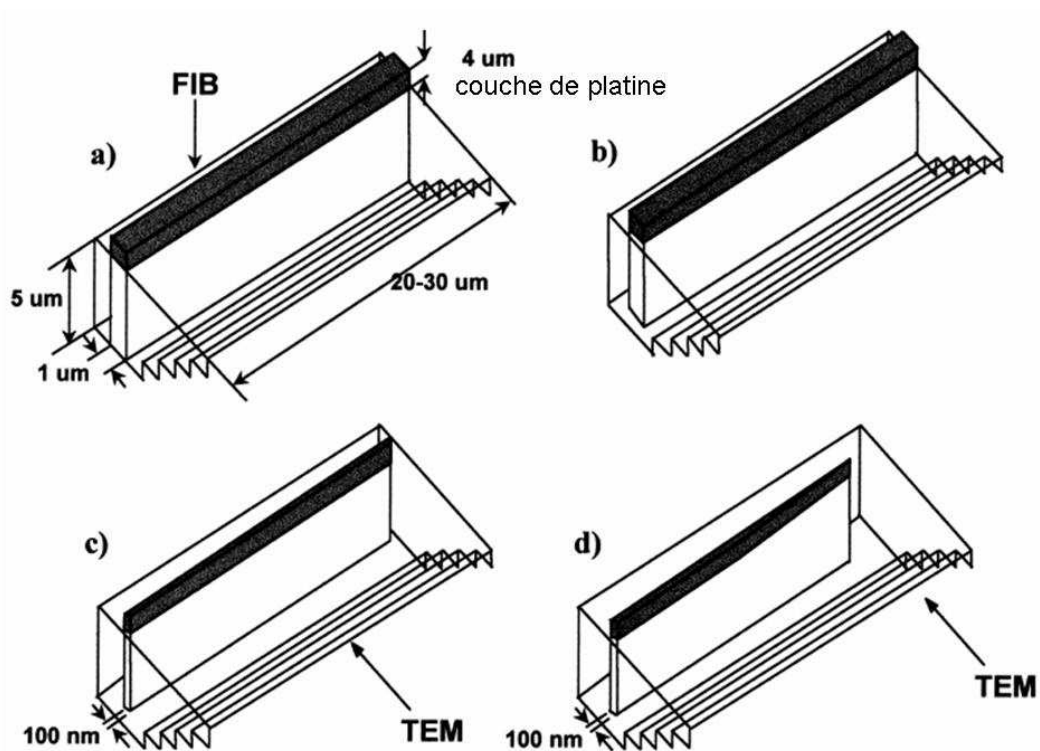


Figure II-16 : schéma décrivant la procédure de lift-out [162].

Les lames FIB étudiées ont été réalisées par la société Serma Technologies à Grenoble. L'analyse TEM de telles coupes FIB permet d'étudier l'échantillon

transversalement et de le visualiser de la surface jusqu'au substrat. Notamment, les différentes interfaces peuvent être examinées. Cette technique a été employée avec succès pour l'étude de couches minces de DLC [164].

Dans notre étude, l'EFTEM permettra de déterminer localement l'hybridation du carbone des différents DLC étudiés et d'évaluer leurs taux d'hybridation  $sp^3$ .

## II.2.2 Techniques de caractérisation morphologique

### II.2.2.1 Microscopie électronique à balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images de la surface de l'échantillon grâce à l'analyse des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés (cf. Figure II-17). Ceux-ci sont produits suite à l'interaction entre les électrons incidents et la surface de la couche.

L'analyse des électrons secondaires permet d'obtenir une image topographique. En effet, pour une tension d'accélération constante, leur intensité ne dépend que de l'angle entre la surface et le faisceau. Plus l'incidence est rasante, plus le nombre d'électrons secondaires émis est important. En analysant l'intensité des ces électrons, il est donc possible de reconstituer l'image du relief de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés sont renvoyés par la surface en étant déviés par le cortège électronique des atomes. Leur analyse permet d'obtenir des renseignements sur la composition chimique du matériau. En effet, le taux de rétrodiffusion dépend du numéro atomique des atomes de la zone balayée. Plus les atomes ont un numéro atomique élevé, plus la zone analysée apparaît brillante. Il est ainsi possible de construire une carte de la composition élémentaire du matériau étudié. Dans le cadre de cette étude, cette technique apparaît peu utile. Etant donné que le bore et le carbone ont des numéros atomiques voisins, le contraste est insuffisant pour une analyse correcte de la surface.

Les photons X sont émis suite à la désexcitation des atomes de la surface bombardée par les électrons. Les énergies libérées lors de ces désexcitations sont caractéristiques des éléments atomiques. En analysant le spectre des photons X, il est donc possible d'établir une cartographie élémentaire de l'échantillon. Dans notre étude, cette technique sera peu utile car les énergies de désexcitation du bore et du carbone sont très proches. De plus, ces deux éléments légers ont une section efficace de désexcitation X très faible.

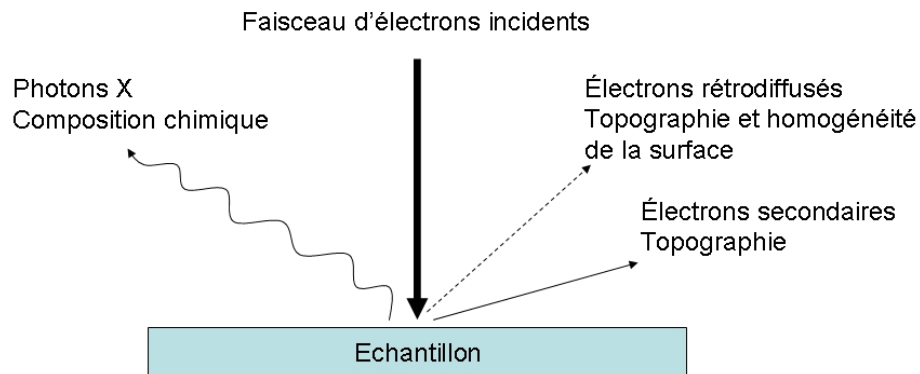


Figure II-17 : particules résultant de l'interaction électrons/matière.

Les images SEM ont été acquises au sein de notre laboratoire par M. Nicolas Faure avec un microscope « Nova NanoSem 200 » de marque FEI. Un canon à effet de champ (Field Emission Gun) produit le faisceau d'électrons. Les électrons sont émis, par effet de pointe, en soumettant la cathode à un champ électrique très intense ( $\sim 10^7$  V/m). Ils sont ensuite mis en forme et focalisés sur la surface de l'échantillon avec un système de bobines électromagnétiques. Le microscope possède deux types de focalisation. Le premier permet de travailler en haute résolution. Le second, appelé « mode immersion », permet de focaliser les électrons directement à la surface de l'échantillon et d'obtenir ainsi des images en « Ultra Haute résolution ». La résolution maximale atteinte dans ce mode est de 1 nm pour un grossissement de 300 000. Pour éviter les effets de charge des échantillons isolants ou peu conducteurs, il est possible de travailler sous atmosphère de vapeur d'eau (mode « Low Vac »). Les molécules d'eau ionisées par les électrons sont attirées par la surface de l'échantillon, ce qui permet d'éliminer le surplus de charges négatives.

L'appareil permet également une analyse élémentaire grâce à un détecteur de photons X. Les cartes produites sont cependant moins bien résolues qu'avec les autres types d'analyse.

### II.2.2.2 Microscopie à Force Atomique (AFM) et résiscope

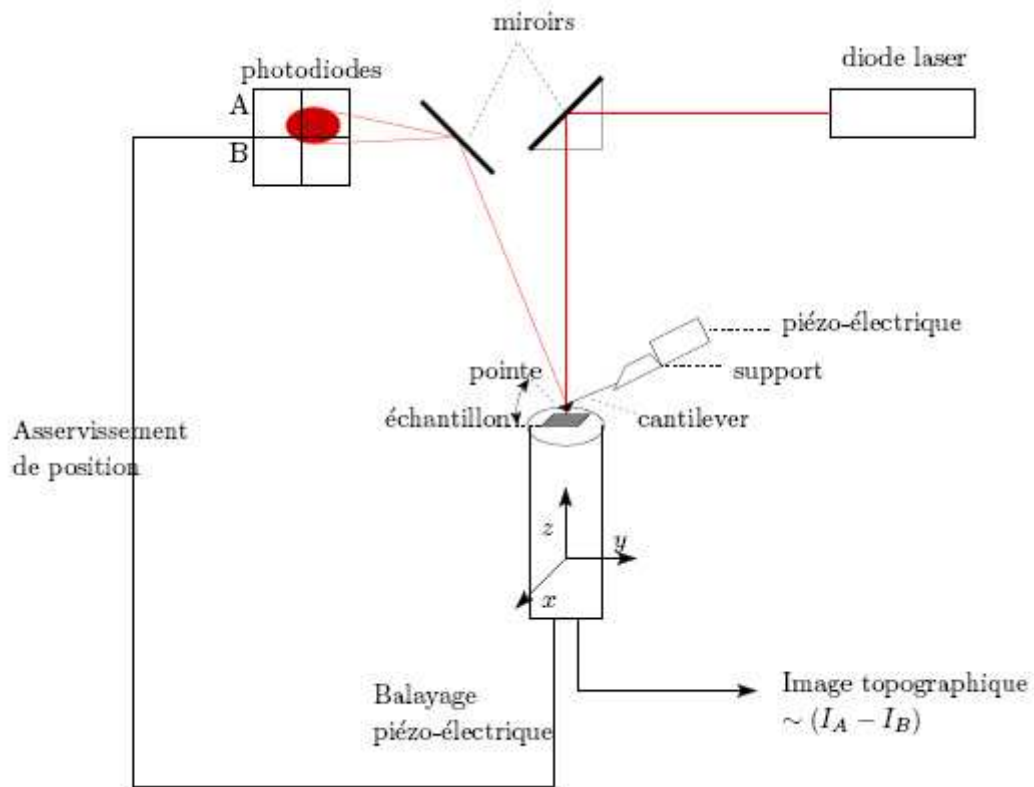
La microscopie à force atomique est une autre technique permettant la visualisation du relief d'un échantillon.

Les images topographiques sont obtenues en mode contact, à l'air, sur deux appareils différents de la marque Veeco : CP-II® et NanomanV®.

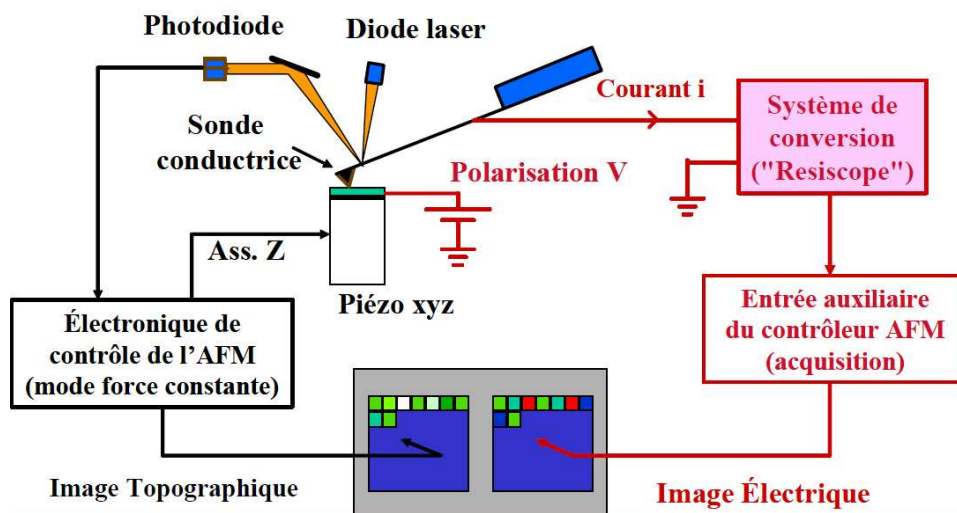
L'image est réalisée grâce à un levier portant à son extrémité une pointe très fine. Ce levier se déplace à proximité de la surface de la couche. Pour l'appareil CP-II, c'est l'échantillon qui est déplacé relativement à la pointe grâce à des tubes piézo-électriques. Pour le nanomanV c'est le levier qui est déplacé grâce à des tubes piézo-électriques.

Les mouvements relatifs du levier par rapport à la surface sont mesurés grâce à un laser dont le faisceau est réfléchi sur l'extrémité du levier vers un détecteur à quatre photodiodes. En mode contact, la pointe est en contact physique avec la surface. Le système de détection optique (laser + photodiodes) permet de mesurer les déflexions verticales du levier. La force d'interaction entre la pointe et la surface est évaluée, via la raideur du levier, à partir des déflexions du levier. Un système de rétroaction permet de maintenir constante la force d'appui sur la surface, en ajustant en continu la position verticale relative du levier par rapport à la pointe lors du balayage horizontal sur la surface. La topographie de la couche est ainsi reconstruite en fonction des déplacements de la pointe. Le fonctionnement du microscope est schématisé sur la Figure II-18.

Il est également possible de mesurer la résistance de contact entre une pointe conductrice et l'échantillon étudié pendant le balayage de la pointe grâce à une extension "résiscope" ajoutée au microscope à force atomique [165]. Le principe de cet équipement est de mesurer le courant entre l'échantillon (porté à une tension fixée) et la pointe par l'intermédiaire d'un amplificateur logarithmique. La gamme des résistances de contact accessible couvre 9 décades, de  $10^2 \Omega$  à  $10^{11} \Omega$ . Pour ces mesures sur des échantillons durs, les pointes conductrices utilisées sont des pointes silicium recouvertes d'une couche de diamant dopé. Les tensions appliquées sur l'échantillon doivent rester faibles (inférieures en valeur absolue à 1V) afin d'éviter les phénomènes de gravure [166] ou dépôt sous pointe [167]. La pointe balaie la zone d'intérêt ligne par ligne en gardant la force d'appui constante. Simultanément, le courant résultant est collecté donnant ainsi une cartographie de la résistance de contact



**Figure II-18 : principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.**



**Figure II-19 : principe de fonctionnement d'un résiscope (d'après [168]).**

## II.3 Caractérisation des propriétés électriques

L'étude des propriétés électriques des couches de DLC a été effectuée en collaboration avec l'Institut Néel de Grenoble (CNRS-UJF). Afin de déterminer le mode de conduction des DLC étudiés, leur résistivité a été mesurée en fonction de la température. Pour cela, les films sont déposés sur des saphirs comportant 4 contacts en platine : deux pour le courant et deux pour la tension. Cette mesure en 4 fils permet de négliger les résistances de contact.

### II.3.1 Mesure 4 fils

La mesure d'une résistance  $R$  se fait en injectant un courant  $I$  fixé et de mesurer la tension  $U$  aux bornes du système à caractériser. D'après la loi d'Ohm :

$$U = R \cdot I \quad \text{Équation II-9}$$

Dans le cas d'une mesure classique 2 fils, la tension mesurée devient :

$$U = (R + r_{\text{contacts}} + r_{\text{fils}}) \cdot I \quad \text{Équation II-10}$$

où  $R$  est la résistance de l'échantillon à mesurer,  $r_{\text{contacts}}$  la résistance des contacts entre les fils de mesure et l'échantillon et  $r_{\text{fils}}$  la résistance des fils de mesure. Cette technique n'est précise que si la résistance des fils et des contacts est négligeable devant  $R$ . Ces résistances parasites deviennent négligeables si la mesure se fait en 4 fils comme représentée ci-dessous (Figure II-20).

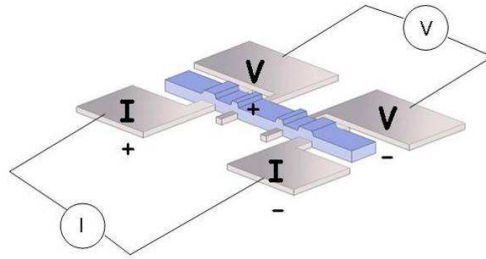


Figure II-20 : schéma des contacts du substrat servant pour la mesure de résistance 4 fils.

Dans le cas du montage 4 fils ci-dessus, la tension lue par le voltmètre est alors :

$$U = \left[ R // (r_{\text{fils}} + r_{\text{contacts}} + r_{\text{voltmètre}}) \right] \cdot I \quad \text{Équation II-11}$$

où  $R$  est la résistance de l'échantillon placé entre les électrodes de tension,  $r_{\text{fils}}$  la résistance des fils entre le voltmètre et l'échantillon,  $r_{\text{contacts}}$  la résistance des 2 contacts et  $r_{\text{voltmètre}}$  l'impédance d'entrée du voltmètre. Le signe  $//$  signifie que les résistances sont en parallèle. On a toujours  $R_{\text{voltmètre}} \gg r_{\text{fils}}$  et  $R_{\text{voltmètre}} \gg R_{\text{contacts}}$ , ce qui permet de simplifier la formule précédente en :

$$U = (R // r_{\text{voltmètre}}) \cdot I \quad \text{Équation II-12}$$

Tant que  $R \ll r_{\text{voltmètre}}$ , la mesure n'est pas perturbée puisque la majorité du courant ne passe pas par le voltmètre. Les mesures sont donc limitées par l'impédance d'entrée du voltmètre. Dans le cas du multimètre Keithley 2002 utilisé, l'impédance s'élève à environ 100 GΩ.

### II.3.2 Calcul de la résistivité

Une fois la résistance mesurée, il est possible de calculer sa résistivité si on connaît les dimensions du film mince testé. La résistivité s'exprime selon la formule suivante :

$$\rho = \frac{R \cdot S}{L} \quad \text{Équation II-13}$$

avec  $R$  la résistance de l'échantillon,  $S$  la section et  $L$  la longueur de l'échantillon (Figure II-21).

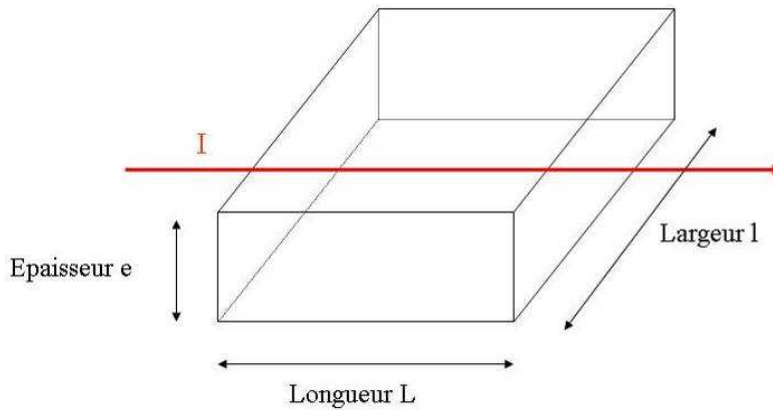


Figure II-21 : schéma de la portion du film parcouru par le courant de mesure.

Dans le cas des saphirs utilisés pour les mesures, la longueur  $L$  correspond à la portion située entre les électrodes de tension et mesure 0,5 mm. La largeur est de 2 mm et les films font typiquement 200 nm d'épaisseur.

### II.3.3 Préparation des échantillons

Pour les mesures électriques, les films de DLC sont déposés sur des substrats de saphir comportant 4 contacts de platine (cf. Figure II-22). Les contacts sont déposés par pulvérisation cathodique. Afin d'améliorer l'adhérence du platine, une couche intermédiaire composée d'un alliage de titane et de tungstène est déposée sur le saphir. Pour éviter que le DLC soit en contact avec l'intégralité du substrat, une couche de résine d'épaisseur 1,8 μm est déposée et une fenêtre centrale est ouverte par lithographie optique laissant le centre du saphir à nu. Une fois le dépôt de la couche mince effectué, la résine est retirée en la dissolvant dans de l'acétone (procédé de lift-off). Au final, on obtient une couche de DLC sur la zone centrale du saphir et les contacts électriques sont libres. Les différentes étapes de la préparation de l'échantillon sont décrites sur la Figure II-23.

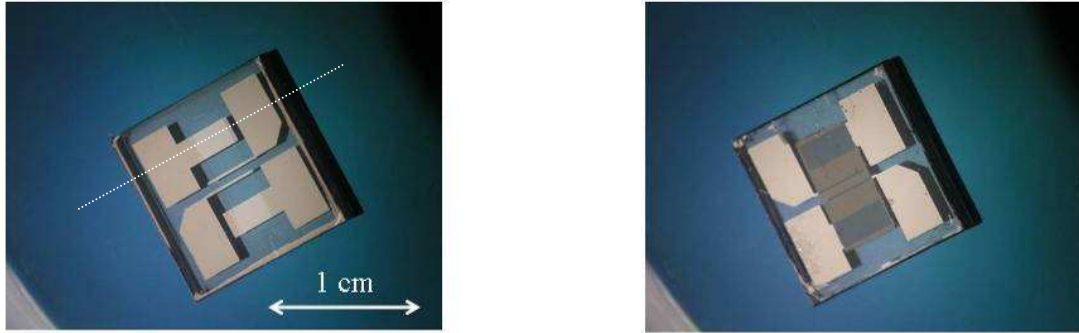


Figure II-22 : saphir avant dépôt à gauche et après dépôt et lift off à droite (en pointillés, l'emplacement de la vue en coupe schématisée ci-dessous).

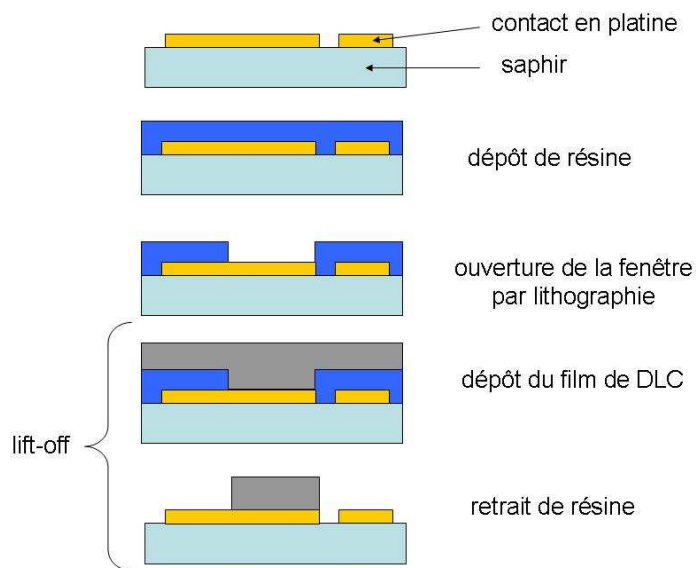


Figure II-23 : vue en coupe du saphir montrant les différentes étapes de préparation de l'échantillon servant pour les mesures électriques.

### II.3.4 Dispositif de mesure

Les saphirs sont collés sur un porte substrat en cuivre afin d'obtenir un bon contact thermique. De la graisse est ajoutée à l'interface afin d'obtenir un bon transfert de chaleur. Les contacts sont ensuite reliés à la chaîne de mesure via des fils d'aluminium microsoudés. Le tout est isolé par un capot métallique dont le joint est fait d'indium. Un vide primaire est réalisé afin d'obtenir une meilleure isolation thermique. Le tout est ensuite plongé dans un vase d'hélium liquide afin d'effectuer les mesures à basse température (Figure II-24). Un système de chauffage permet de remonter progressivement la température pendant la mesure. Le courant est imposé par une source pouvant délivrer des intensités allant jusqu'au nanoampère.



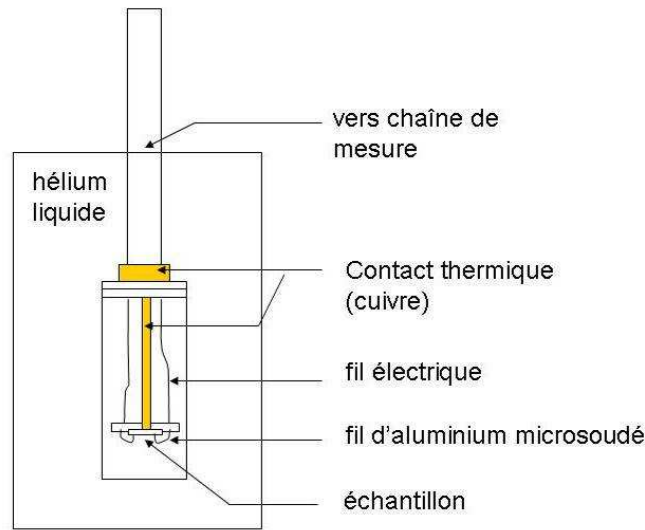


Figure II-24 : schéma du dispositif de mesure de résistance à basse température.

## II.4 Propriétés mécaniques et comportement tribologique

Le comportement tribologique des films ainsi que les grandeurs de dureté et de module d'élasticité ont été étudiées dans le cadre de cette thèse en collaboration avec le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes. Cette étude vise à situer les couches dans le contexte de l'abondante littérature scientifique sur les propriétés mécaniques et la tribologie des DLC.

### II.4.1 Mesures de dureté et de module d'élasticité

La dureté et le module d'élasticité sont mesurés par l'intermédiaire d'un nanoindenteur XP.

Les mesures ont été faites par M. Julien Fontaine au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (Ecole Centrale de Lyon).

L'appareil est muni d'une tête de mesure dont la pointe est de type Berkovich, à géométrie pyramidale et à base triangulaire. La colonne est stabilisée par les ressorts de rappel et de maintien d'une raideur de 100 N/m. La charge est appliquée à la colonne via une bobine parcourue par un courant. Le capteur capacitif mesure le déplacement. Le système est monté sur un bâti possédant une rigidité très élevée afin de se placer dans des conditions idéales. Dans le but d'éviter toute vibration parasite et de maintenir la température constante, l'appareil repose sur une table à coussin d'air et est enfermé dans une enceinte acoustique. Le nanoindenteur est schématisé sur la Figure II-25.

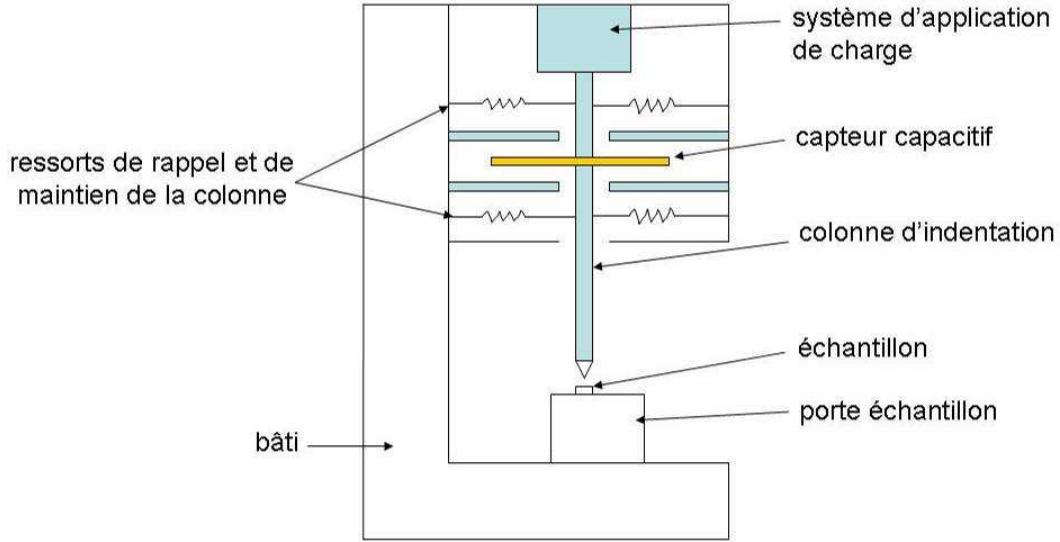


Figure II-25 : schéma du nanoindenteur XP.

Lors de l'indentation de l'échantillon, la charge appliquée en fonction du déplacement est mesurée. On obtient au final une courbe de charge et de décharge idéalement représentée sur la Figure II-26. De cette courbe est déduite la raideur qui permet de calculer, par modélisation, la dureté et le module d'élasticité du matériau testé. Une hystérésis entre les cycles de charge et de décharge est visible. Ce décalage est dû à la déformation plastique du matériau lors de la charge, la décharge n'étant influencée que par l'élasticité du film. La courbe de décharge permet ainsi de déduire les propriétés élastiques du matériau [169]. Pour accéder aux grandeurs mécaniques du matériau testé, il est nécessaire de mesurer la raideur de contact  $S$ . Cette raideur correspond à la pente de la courbe de décharge et vaut :

$$S = \frac{P}{(h_T - h_R)} \quad \text{Équation II-14}$$

avec  $P$  la charge maximale,  $h_R$  l'enfoncement plastique sous charge et  $h_T$  le déplacement correspondant. La raideur  $S$  est connue pour toutes les valeurs d'enfoncement car on surimpose au signal quasi-statique une modulation sinusoïdale de l'effort sur l'échantillon. Cette modulation est effectuée à une fréquence relativement élevée par rapport à la sollicitation principale, mais suffisamment faible pour permettre un retour élastique.

La dureté se définit comme le rapport de la charge maximale  $P$  sur l'aire d'indentation  $A_{ind}$  qui s'écrit [95]:

$$A_{ind} = 35,37 \cdot (h_R + h_0) \quad \text{Équation II-15}$$

avec  $h_0$  le défaut de pointe.

Une fois connues l'aire d'indentation et la raideur, il est possible de calculer le module d'élasticité réduit  $E'$  :

$$E' = \frac{E}{1 - \nu^2} = \frac{S \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \sqrt{35,37 \cdot (h_R - h_0)^2}} \quad \text{Équation II-16}$$

avec  $E$  le module d'Young et  $\nu$  le coefficient de Poisson du matériau.

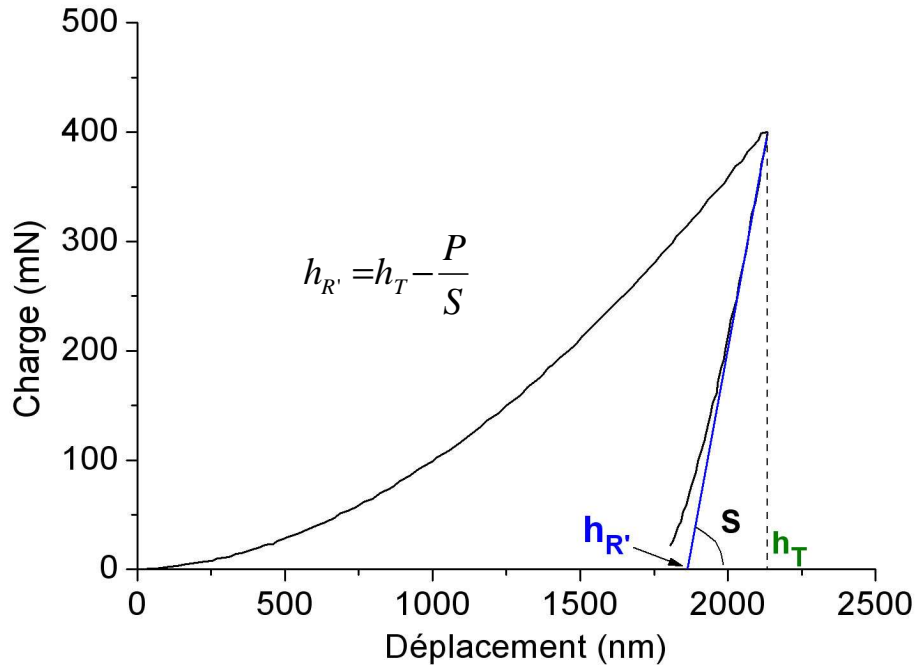


Figure II-26 : évolution de la profondeur d'indentation lors de la charge et décharge d'une couche mince.

Il est important de prendre en compte le défaut de pointe lors de la mesure. Ce défaut de pointe, noté  $h_0$ , correspond à la différence entre la hauteur théorique de l'indenteur et la hauteur réelle de la pointe. L'enfoncement de l'indenteur est schématisé sur la figure suivante.

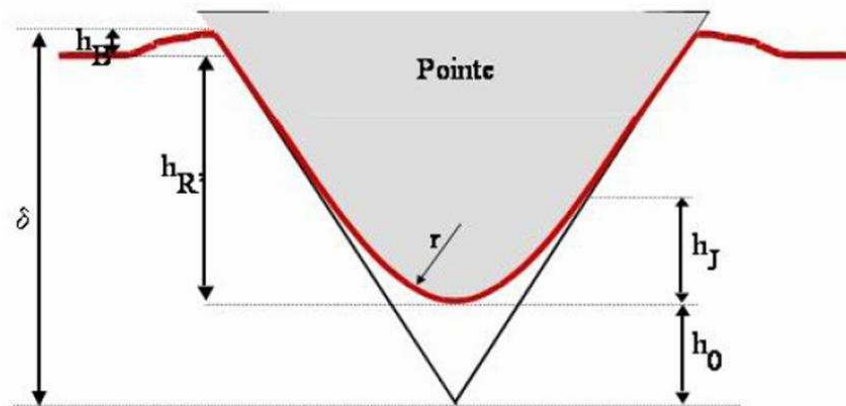


Figure II-27 : représentation schématique du défaut de pointe.

$h_J$  représente la longueur de coupure, c'est-à-dire la hauteur à partir de laquelle la forme de la pointe ne suit plus la forme tétraédrique théorique.  $h_{R'}$  est la hauteur de l'enfoncement plastique et  $h_B$  est l'épaisseur du bourrelet plastique formé au bord de l'empreinte. Par conséquent l'enfoncement total  $\delta$  peut s'exprimer :

$$\delta = h_J + h_{R'} + h_B \quad \text{Équation II-17}$$

Un autre paramètre joue sur la précision de la mesure : la dérive thermique. Il s'agit d'une dérive de la mesure induite par la contraction ou la dilatation de la colonne de mesure. Même si l'appareil est isolé, cette dérive est non négligeable. Ce facteur est pris en compte par le logiciel d'exploitation pour corriger les mesures.

## II.4.2 Triboscopie

Le comportement tribologique des films a été étudié via des essais de triboscopie. Cette technique permet de mesurer le coefficient de frottement des films et leurs résistances électriques de contact  $R_C$  durant les cycles d'usure [170]. Les essais de triboscopie ont été menés avec l'aide de M. Michel Belin au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes de l'Ecole Centrale de Lyon. Dans cette étude, les essais, de type bille-plan, sont effectués en frottement à sec, dans des conditions ambiantes de température et de pression, avec une force constante entre une bille d'acier et la couche. La bille en acier 100Cr6, polie, de diamètre 6 mm est déplacée pendant  $N$  cycles alternatifs à une vitesse de 2 mm/s. Le principe de l'essai est illustré sur la Figure II-28. Mesurant la force tangentielle  $F_t$  (par l'intermédiaire d'un capteur piézo-électrique), on en déduit le coefficient de frottement qui est égal au rapport de la force tangentielle  $F_t$  sur la force normale  $F_n$  appliquée. Lors de l'essai de triboscopie, la résistance de contact  $R_C$  entre la bille et l'échantillon est également mesurée.

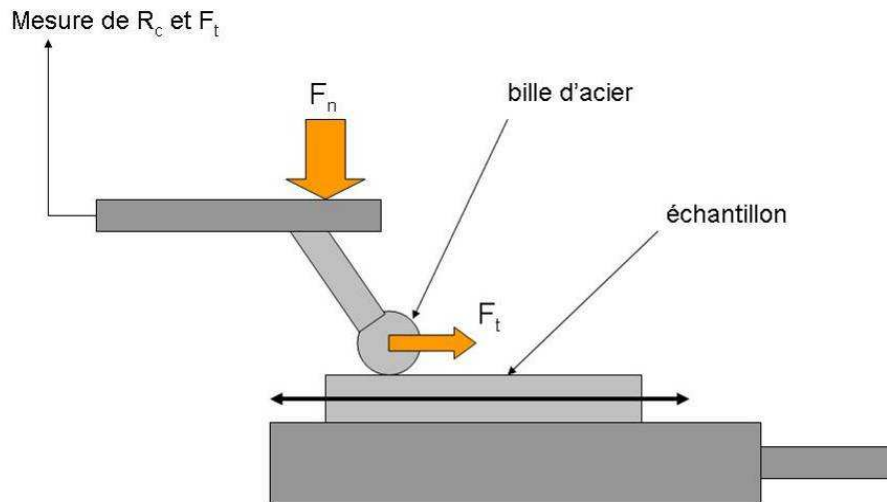


Figure II-28 : schéma du principe de fonctionnement du tribomètre.

Il est également possible d'effectuer des essais multi séquencés durant lesquels des zones de frottement sont définies pour un nombre de cycles donné. Cela permet d'étudier des zones présentant divers degrés d'usure (Figure II-29).

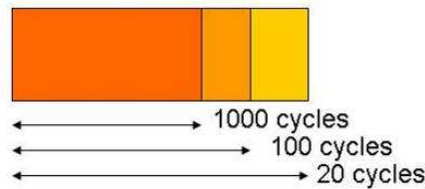


Figure II-29 : exemple d'essai multi séquencé.

Au final, on obtient une carte montrant l'évolution du coefficient de frottement ou de la résistance de contact en fonction du nombre de cycles. Un exemple de résultat de triboscopie est présenté sur la Figure II-30.

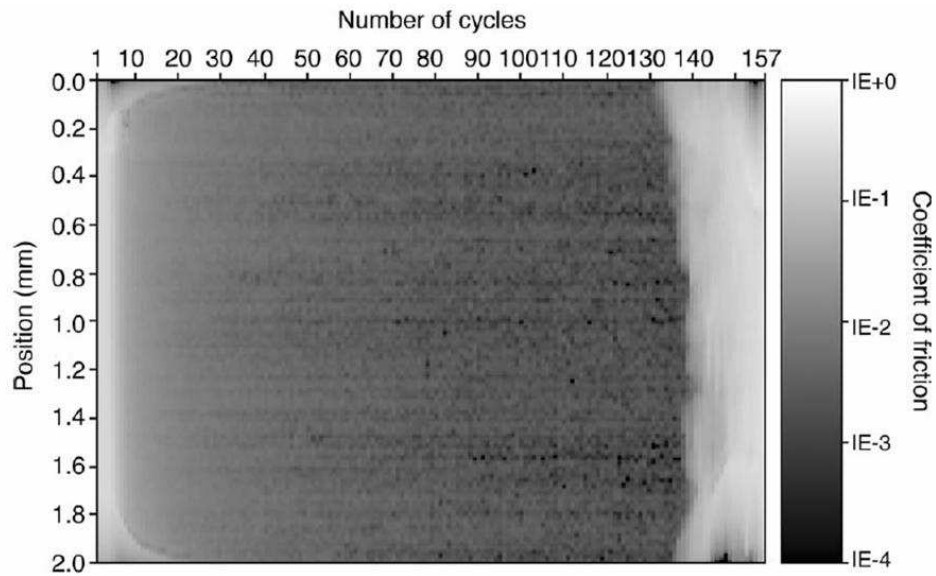


Figure II-30 : exemple d'image obtenue après un essai triboscopique d'un échantillon de DLC hydrogéné réalisée sous ultra vide [171].

Les mesures tribologiques sont généralement couplées à une visualisation microscopique des cicatrices d'usure afin d'identifier les modes de dégradation des surfaces (décohésion, usure douce, émission de particules d'usure, tribofilm, etc.).

## **Chapitre 3 : Caractérisations analytiques et nanostructurales des films de DLC purs et dopés**



Afin de connaître la morphologie et la structure des couches de DLC dopés et non dopés, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées. La morphologie des couches a été étudiée par AFM et SEM. Leur structure a été analysée par EFTEM, EELS, XPS et HRTEM. Toutes les techniques utilisées ont été présentées et justifiées au précédent chapitre.

### III.1 Morphologie de surface

La morphologie des couches a été analysée via un microscope électronique à balayage (SEM) et un microscope à force atomique (AFM).

#### III.1.1 Observations par microscopie électronique à balayage

Des films de bore pur et de DLC dopé déposés par PLD fs et ns ont été observés par microscopie électronique à balayage.

##### III.1.1.1 Films déposés par PLD fs

###### III.1.1.1.1 Films de bore pur

La Figure III-1 présente des images SEM d'un film de bore pur déposé par PLD fs.

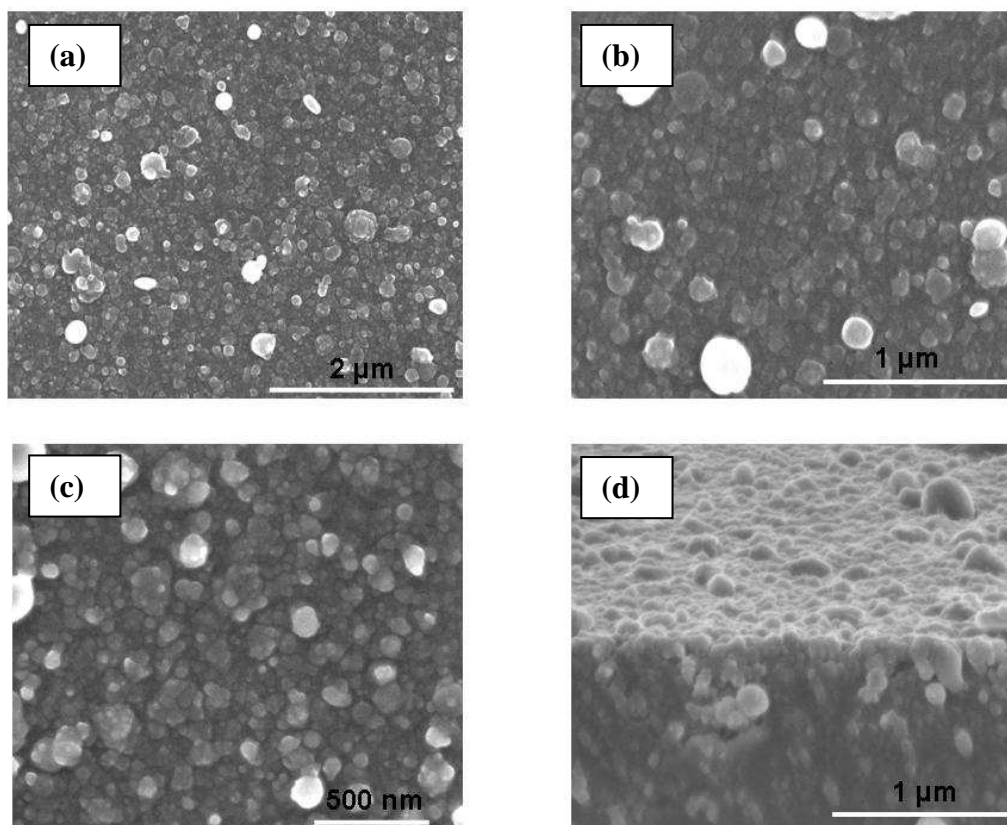


Figure III-1 : images SEM d'un film de bore pur déposé par PLD fs à une fluence d'environ 5 J/cm<sup>2</sup> ; (a), (b) et (c) présentent une vue de dessus à différents grossissements, (d) vue inclinée à 70°.



L'ablation du bore par laser femtoseconde produit des nanoparticules de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Ce genre de particules a également été observé dans le cas d'autres éléments ablatés en régime femtoseconde [106,107,172].

#### **III.1.1.1.2 Films de DLC dopés au bore**

La Figure III-2 présente deux photos SEM d'un film de DLC dopé à 8%.

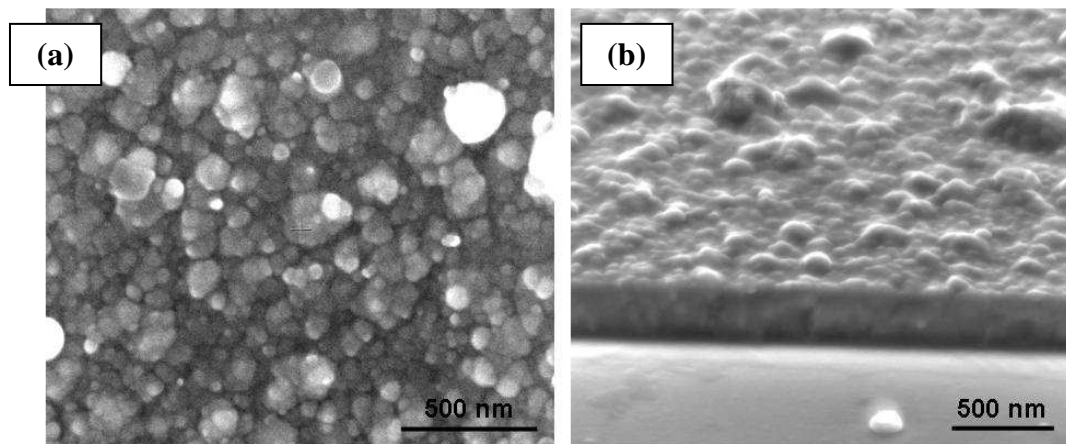


Figure III-2 : images SEM d'un film de fs-DLC dopé au bore (8%) ; (a) vu de dessus, (b) vue inclinée de 70 °.

Il a été montré que les couches de carbone élaborées par PLD fs forment un film continu [95], contrairement au bore. La surface du film de DLC dopé paraît un peu moins rugueuse que celle du film de bore pur du fait de l'incorporation des nanoparticules de bore dans la matrice carbonée.

#### **III.1.1.2 Films déposés par PLD ns**

##### **III.1.1.2.1 Films de bore pur**

Lorsque l'on ablate le bore en régime nanoseconde avec une forte fluence ( $> 6 \text{ J/cm}^2$ ), de nombreuses microparticules de plusieurs micromètres de diamètre sont produites (cf. Figure III-3). Les particules déposées semblent sous état liquide car elles apparaissent aplaties.

Ces microparticules ne peuvent servir pour le dopage des films. C'est pourquoi, d'autres conditions de dépôt ont été recherchées afin d'obtenir un film continu et ainsi permettre une dilution du dopant dans le DLC. En réduisant la fluence à environ  $6 \text{ J/cm}^2$ , très peu de microparticules sont produites comme le montre la Figure III-4.

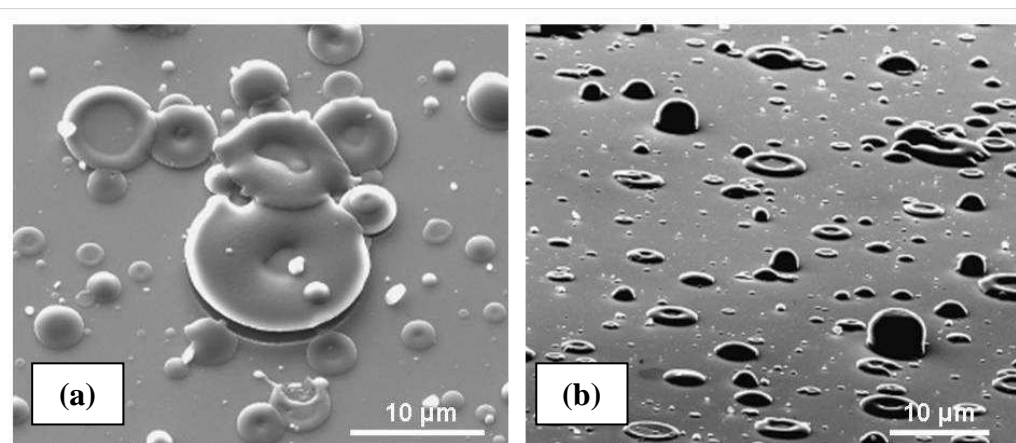


Figure III-3 : images SEM (vues inclinées à 30° (a) et 70° (b)) d'un film de bore pur déposé par PLD ns ( $\sim 10 \text{ J/cm}^2$ ).

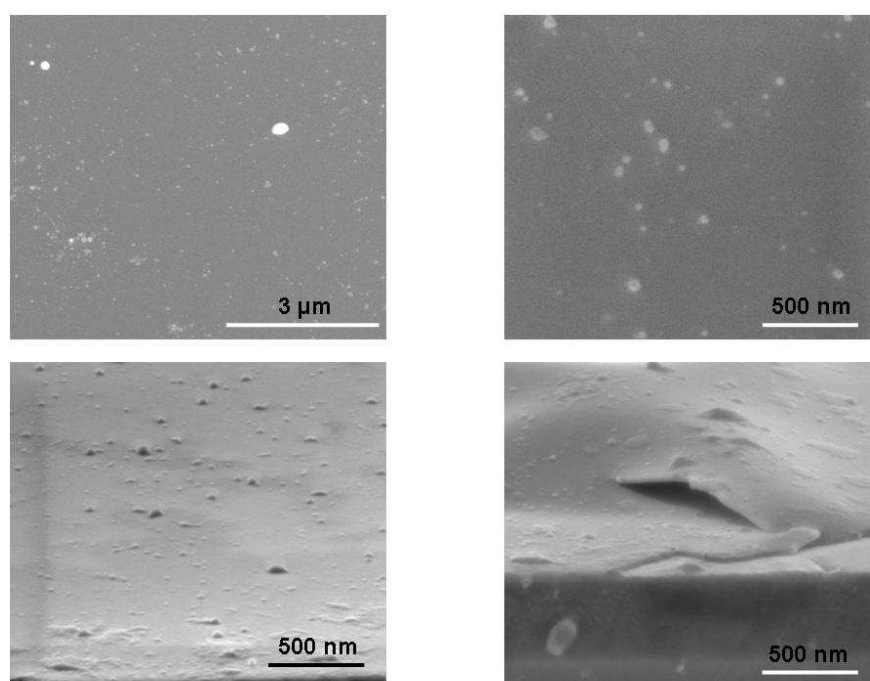


Figure III-4 : images SEM des films de bore pure déposé par PLD ns à une fluence d'environ  $6 \text{ J/cm}^2$ .

La couche de bore ainsi obtenue est constituée d'un film continu parsemé de quelques nanoparticules de quelques dizaines de nanomètres.

### III.1.1.2.2 Films de DLC dopés au bore

La Figure III-5 présente une image SEM d'un film de ns-DLC dopé au bore.

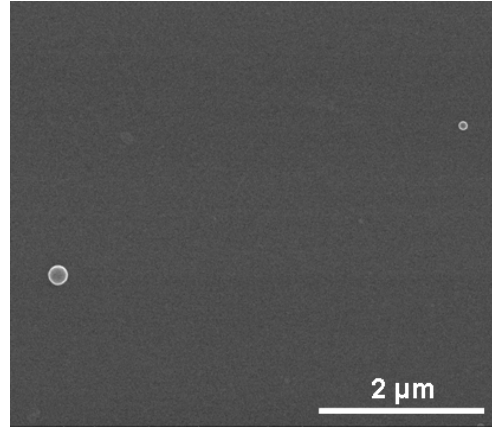


Figure III-5 : images SEM d'un film de ns-DLC dopé 8%.

Le film présente quelques rares nanoparticules de bore. La surface du DLC entre les particules apparaît relativement peu rugueuse, ce qui est caractéristique des films de DLC élaborés par PLD ns.

## III.1.2 Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

Les films de DLC purs et dopés, ainsi que les films de bore pur ont été analysés par AFM en mode contact. L'appareil utilisé est présenté dans le chapitre 2. Les images ont toutes été traitées avec le logiciel WSxM 4.0 Develop 10.4 de la société Nanotec Electronica S.L. Ce logiciel permet de calculer la rugosité  $R_{RMS}$  (root-mean-squared roughness) donnée par l'écart type des résultats issus de l'AFM :

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}} \quad \text{Équation III-1}$$

avec  $z_n$  la taille des particule  $n$ ,  $\bar{z}$  la moyenne des tailles et  $N$  le nombre total de particules mesuré par AFM. Toutes les images présentées ont été réalisées sur des surfaces de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ .

### III.1.2.1 Films déposés par PLD fs

Des films de DLC pur, de DLC dopé à 2 et 8% et de bore pur élaborés par PLD fs ont été analysés. La Figure III-6 présente les images 3D et 2D de ces films, ainsi qu'un profil de rugosité. Les valeurs de rugosité RMS sont récapitulées sur le Tableau III-1.

Film	fs-DLC	2-fs	8-fs	fs-B
$R_{RMS}$ (nm)	2,9	9,4	19	71

Tableau III-1 : rugosités RMS des différents films présentés sur la Figure III-6.

La rugosité RMS augmente clairement avec la quantité de bore incorporé.

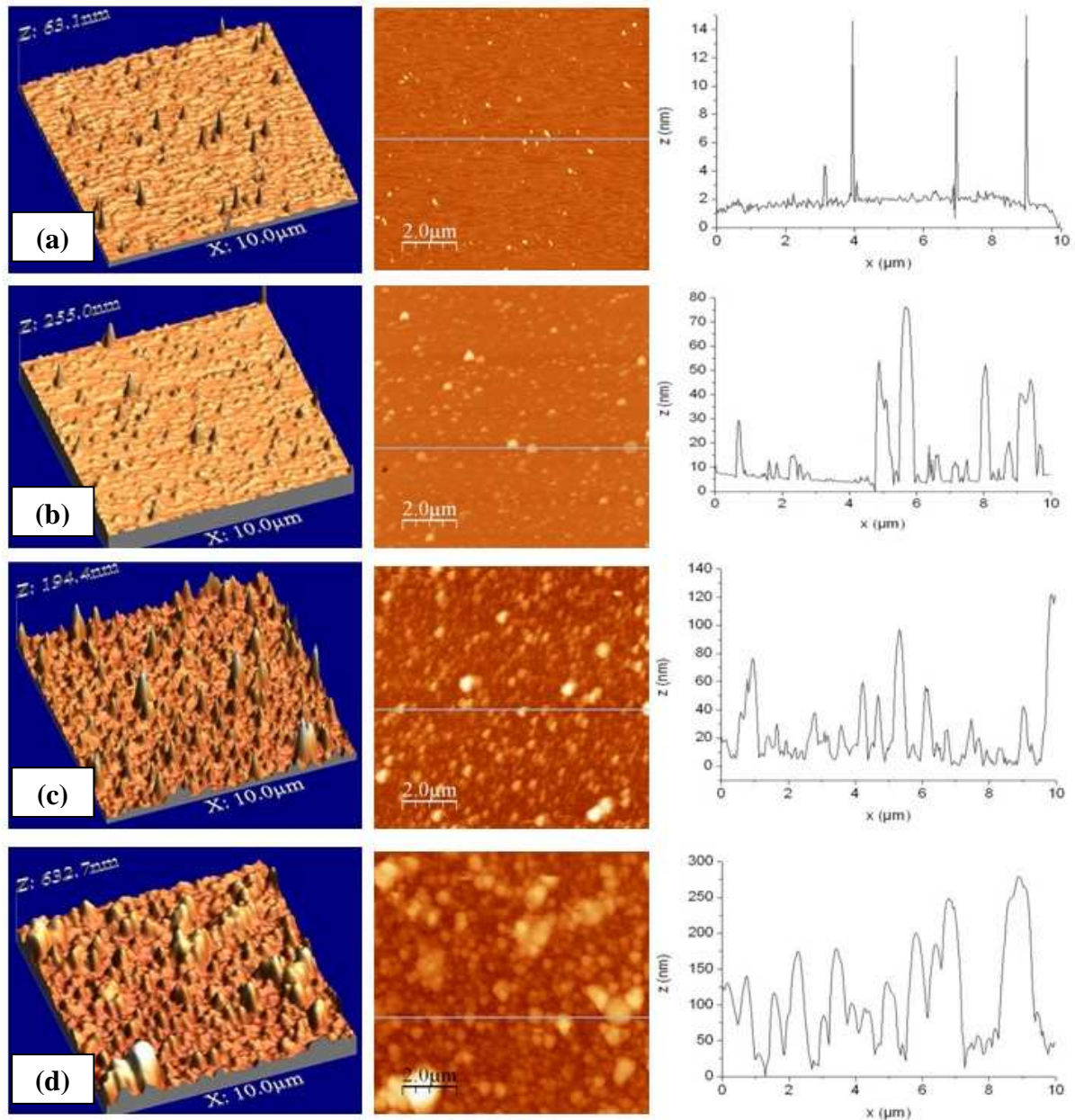


Figure III-6 : Images 3D, 2D et profils de rugosité obtenues par AFM de films de (a) fs-DLC pur, (b) 2-fs, (c) 8-fs et (d) bore pur (fs-B). Z représente la hauteur maximale mesurée.

### III.1.2.2 Films déposés par PLD ns

Des films de DLC pur, de DLC dopé à 8% et de bore pur ont été analysés par AFM. La Figure III-7 présente les images 3D et 2D de ces films, ainsi qu'un profil de rugosité. Les valeurs de rugosité RMS sont récapitulées sur le Tableau III-2.

Film	ns-DLC	8-ns	ns-B
$R_{RMS}$ (nm)	2,8	13,8	17

Tableau III-2 : rugosités RMS des différents films présentés sur la Figure III-7.

La rugosité RMS augmente lorsque que l'on incorpore du bore mais reste inférieure à celle du fs-DLC dopé. Les films de fs-DLC et de ns-DLC présentent des rugosités

comparables. Le fs-B est plus rugueux que le ns-B à cause des nombreuses nanoparticules. Logiquement, les films de fs-DLC dopé sont plus rugueux que ceux de ns-DLC.

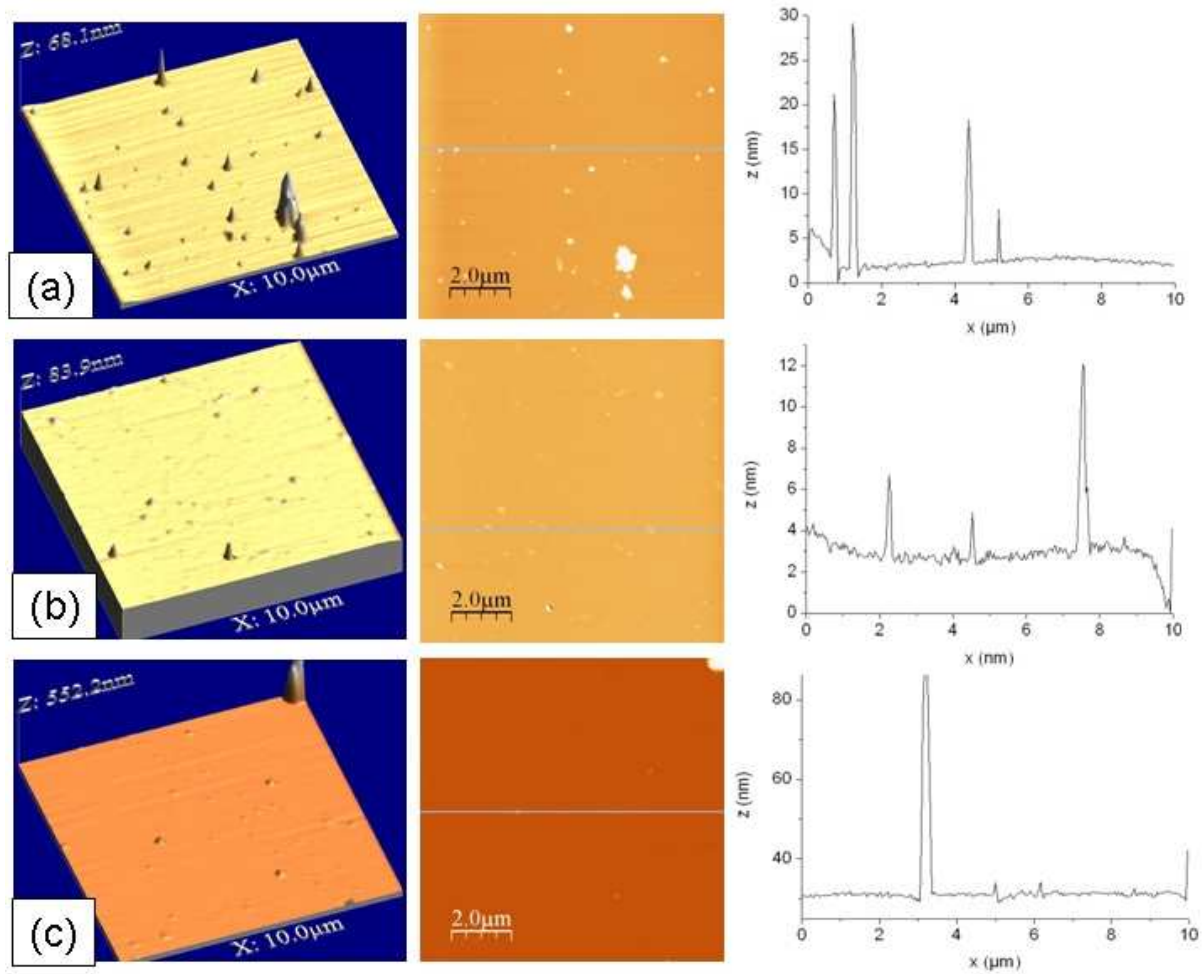


Figure III-7 : Images 3D, 2D et profils de rugosité obtenues par AFM de films de (a) ns-DLC pur, (b) 8-ns et (c) bore pur (ns-B). Z représente la hauteur maximale mesurée.

### III.1.3 Conclusion

Les images SEM et AFM montrent que le bore se dépose sous forme de nanoparticules de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres en PLD fs. Dans le cas de la PLD ns et à basse fluence, le bore forme un film continu comportant quelques nanoparticules. Dans les deux cas, l'incorporation de bore augmente la rugosité RMS des couches. Les films sont notamment plus rugueux par PLD fs à cause de la présence des nombreuses nanoparticules. La formation de ces nanoparticules est typique de la PLD fs, c'est pourquoi elles sont beaucoup moins nombreuses dans le cas de la PLD ns.

Les analyses suivantes permettront de connaître l'influence du bore sur la structure du DLC.

## III.2 Structure des couches de DLC purs et dopées

Afin de connaître la structure des films de DLC, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées : la microscopie électronique à transmission filtrée en énergie (EFTEM), la spectroscopie Raman multi longueur d'onde, la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons lents (EELS), la spectroscopie de photo électrons X (XPS) et la microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM).

Grâce à une coupe réalisée par faisceau d'ions (FIB), l'EFTEM a permis d'analyser la structure des couches de DLC pur de façon locale du substrat jusqu'à l'extrême surface.

La spectroscopie Raman a été utilisée afin de connaître la structure générale des films de DLC purs et dopés déposés par PLD fs et ns.

Les spectroscopies XPS et EELS ont servi à analyser la nature des liaisons présentes dans les films et ont permis d'obtenir davantage d'informations sur leur structure.

L'HRTEM a été utilisée afin d'analyser la structure des particules de bore déposées par PLD fs et PLD ns.

### III.2.1 Etude structurale par TEM filtré en énergie (EFTEM)

Des films de DLC pur élaborés par PLD ns et fs ont été caractérisés au moyen d'un microscope électronique à transmission muni d'un filtre d'énergie. L'appareillage utilisé est décrit dans le chapitre 2. Les observations ont été effectuées sur des coupes permettant une analyse locale du substrat jusqu'à la surface. L'étude de la structure a été effectuée en mesurant les pertes d'énergie d'électrons. Ces courbes de faible perte permettent d'obtenir des informations sur la structure du film grâce à la mesure de l'énergie maximale du plasmon. Cette valeur est caractéristique de la structure du film comme le montre la Figure III-8.

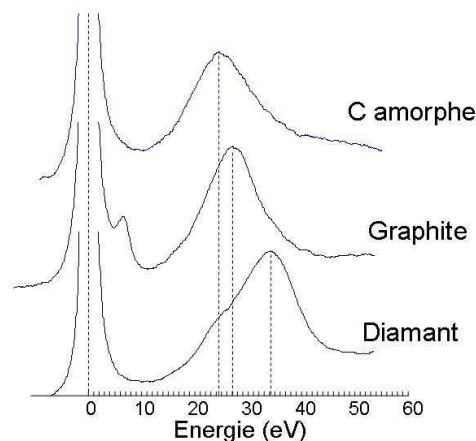


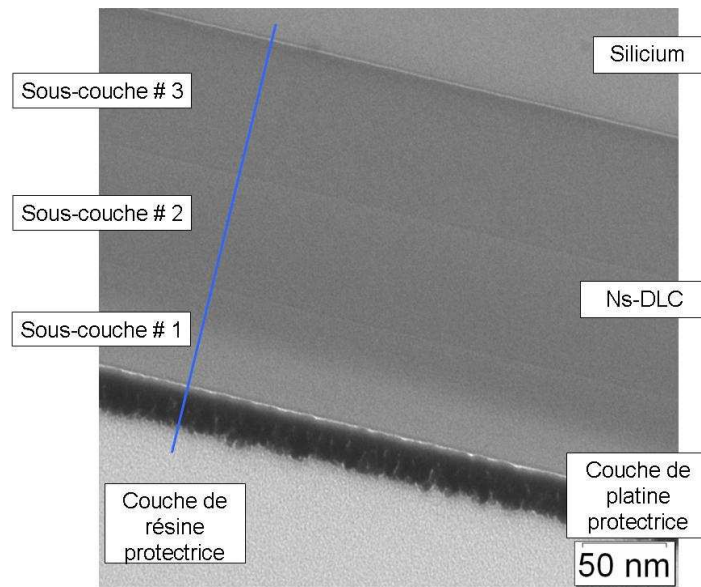
Figure III-8 : spectres de faible perte d'énergie d'électrons du diamant, du graphite et du carbone amorphe. Ces spectres et les autres présentés dans l'étude EFTEM ont été acquis avec le même appareil.

#### III.2.1.1 Etude du film de ns-DLC

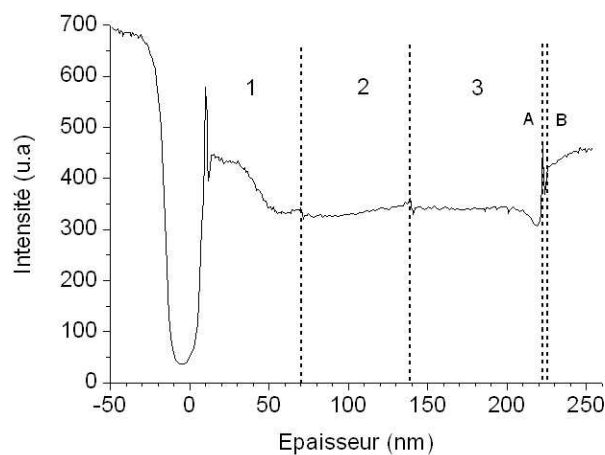
La Figure III-9 présente l'image TEM de la couche mince de ns-DLC. Le substrat en silicium est visible sur le haut de l'image. La surface de la couche est protégée par une couche de platine (partie sombre) et une couche de résine. La couche présente trois zones distinctes.



Afin de mieux les visualiser, un profil d'intensité perpendiculaire à la couche a été réalisé. Il est représenté sur la Figure III-10.



**Figure III-9 : image TEM de la couche mince de ns-DLC. La ligne bleue correspond au profil d'intensité présenté sur la Figure III-10.**



**Figure III-10 : profil d'intensité.**

Le profil montre deux interfaces à l'intérieur du film : la première située vers 70 nm d'épaisseur et la seconde située vers 140 nm. Le film est donc composé de trois sous-couches notées 1, 2 et 3 d'une épaisseur d'environ 70 nm pour les deux premières et 80 nm pour la troisième. Ces épaisseurs correspondent à celles déposées pendant l'ablation de chaque sillon de la cible de graphite. Les interfaces correspondent donc au changement de sillon pendant le dépôt. Selon la limite de la couche choisie (A ou B), l'épaisseur totale est estimée à 222 ou 225 nm. Le niveau d'intensité à la surface, plus élevé que dans le reste de la couche, est sûrement dû à une diminution de l'épaisseur de la lame FIB. La structure de chaque sous-couche et de chaque interface a été examinée au moyen de l'EELS. Pour cela, des images filtrées en énergie de 0 à 40 eV avec un pas de 1 eV ont été acquises en différents endroits de la couche. La mesure de ces énergies permet d'estimer la valeur de l'énergie maximale du plasmon  $E_p$  de façon locale.

### III.2.1.1.1 Etude de l'extrême surface et de la sous-couche # 1

La Figure III-12 présente l'intensité des électrons, moyennée sur six lignes représentées en couleur sur la photo TEM, en fonction de l'énergie. Le maximum de la courbe indique la position de l'énergie du plasmon. L'extrême surface (spectre 1) présente l'énergie de plasmon la plus faible : ~26 eV. Les autres spectres indiquent des énergies situées vers 28-29 eV. Il est possible d'estimer le rapport  $sp^3/(sp^2+sp^3)$  ( $R$ ) à partir de l'énergie du plasmon en utilisant une formule empirique établie, à partir des données de Xu *et al.* [160] (cf. figure ).

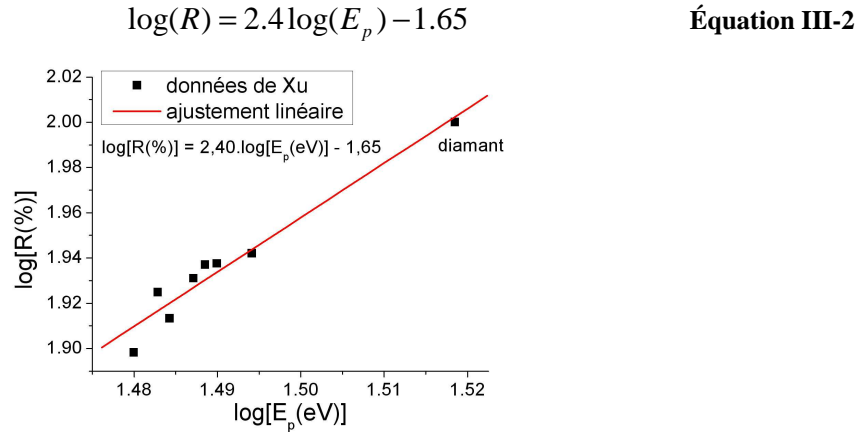


Figure III-11 : variations du logarithme du taux de sites  $sp^3$  en fonction du logarithme de l'énergie du plasmon (d'après les données de Xu *et al.* [158]).

D'après celle-ci, l'extrême surface contiendrait environ 56 % de liaisons hybridées  $sp^3$ . Plus en profondeur, le taux s'élève à environ 72 %.

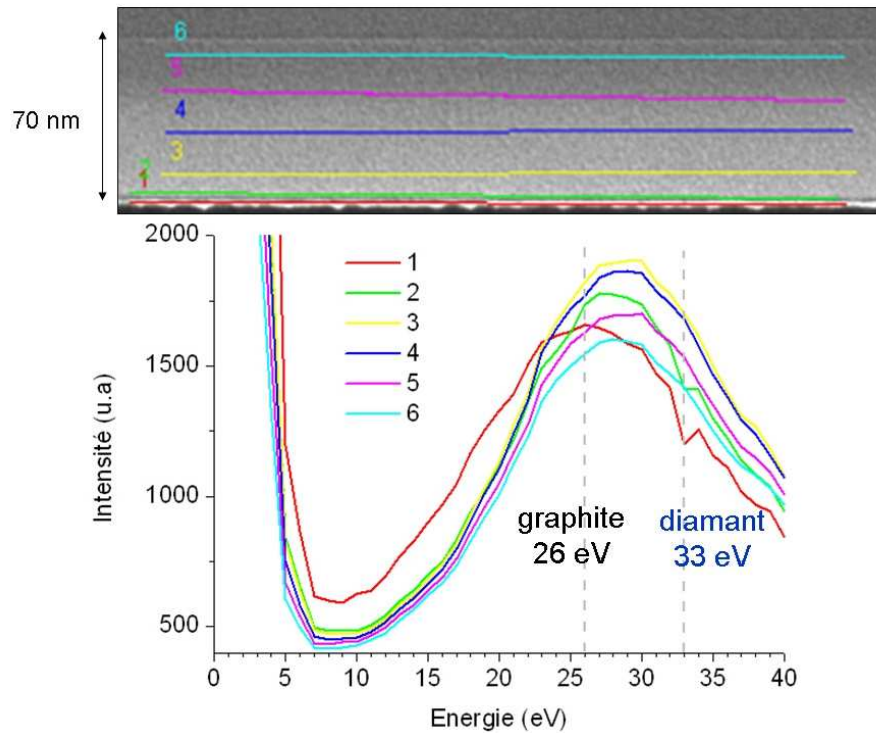


Figure III-12 : image TEM de la sous-couche #1 et courbes de perte d'énergie d'électrons correspondantes.



### III.2.1.1.2 Etude de la sous-couche #2

La Figure III-13 présente les courbes de faible perte d'énergie moyennées sur six lignes représentées en couleur sur la photo TEM. Les courbes 2, 3 et 4 sont très voisines et présentent une énergie maximale du plasmon s'élevant à 29 eV. La sous-couche #2 est donc homogène. Aux interfaces (courbes 1 et 5), l'énergie maximale du plasmon est légèrement décalée à 30 eV.

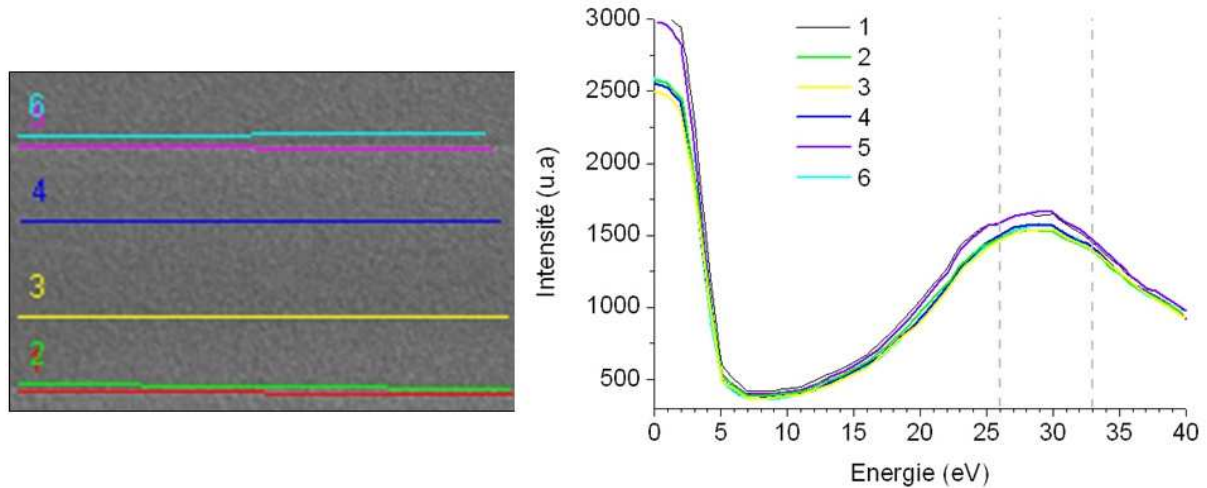


Figure III-13 : image TEM de la sous-couche #2 et courbes de perte d'énergie d'électrons correspondantes.

### III.2.1.1.3 Etude de la sous-couche #3 et de l'interface DLC/silicium

La Figure III-14 présente l'intensité des électrons, moyennée sur six zones représentées en couleur sur la photo TEM, en fonction de l'énergie.

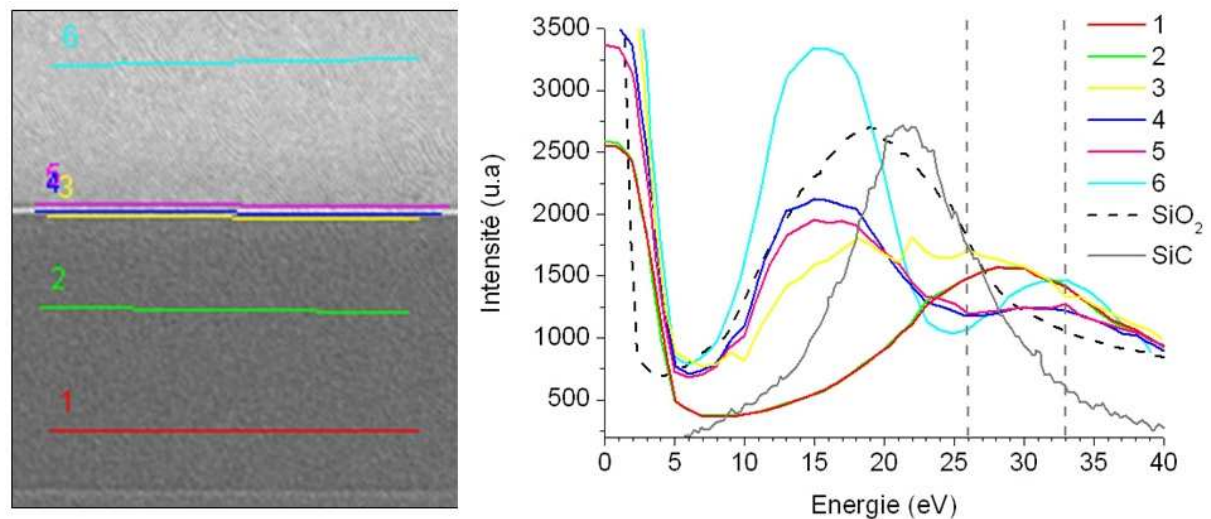


Figure III-14 : image TEM de la sous-couche #3 et courbes de perte d'énergie d'électrons correspondantes. Les données de l'oxyde et du carbure de silicium ont été ajoutées pour référence.

L'énergie maximale du plasmon de la sous-couche #3 (courbes 1 et 2) se situe à 29 eV. L'interface présente deux parties. La première (courbe 3) montre un pic à 22 eV correspondant à la valeur du plasmon du carbure de silicium [174]. La seconde (courbes 4 et

5) montre un pic se situant vers 18 eV correspondant à la valeur de l'oxyde de silicium. La courbe 6 située vers 15 eV correspond au plasmon du silicium.

Afin de mieux visualiser la présence de ces composés dans la couche, des images filtrées à différentes énergies ont été réalisées et sont présentées sur la Figure III-15.

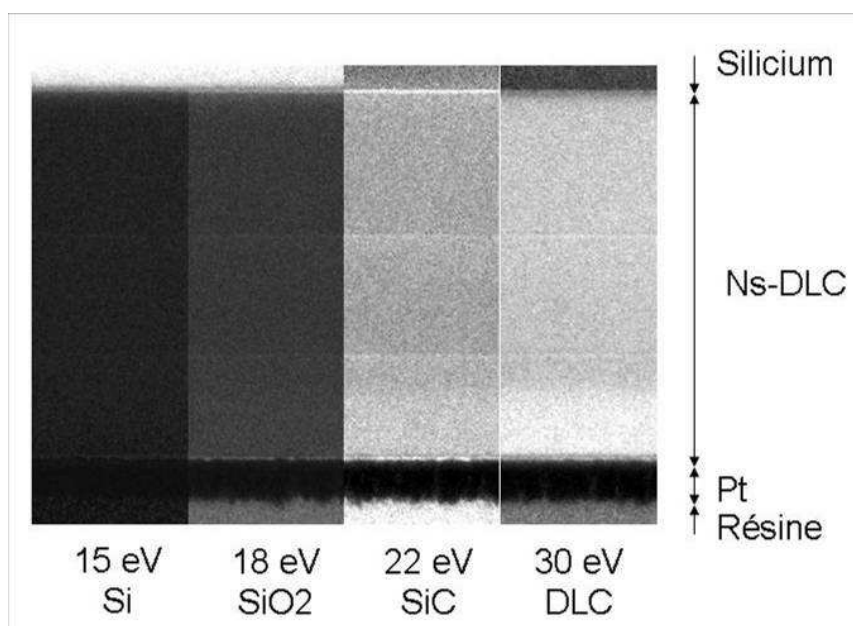


Figure III-15 : images TEM filtrées en énergie de l'échantillon de ns-DLC.

Les images filtrées font bien ressortir le carbure et l'oxyde de silicium à l'interface DLC/substrat. La présence d'oxyde à l'interface est également confirmée par l'image filtrée au seuil K de l'oxygène présentée sur la Figure III-16.

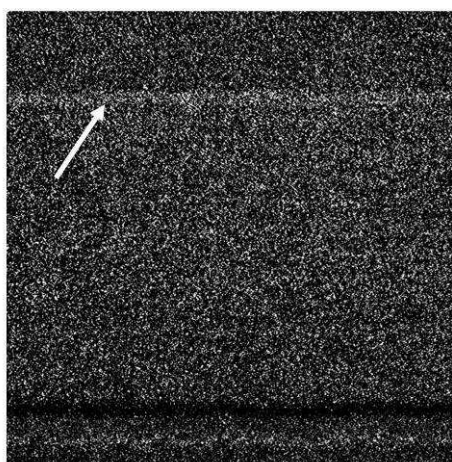
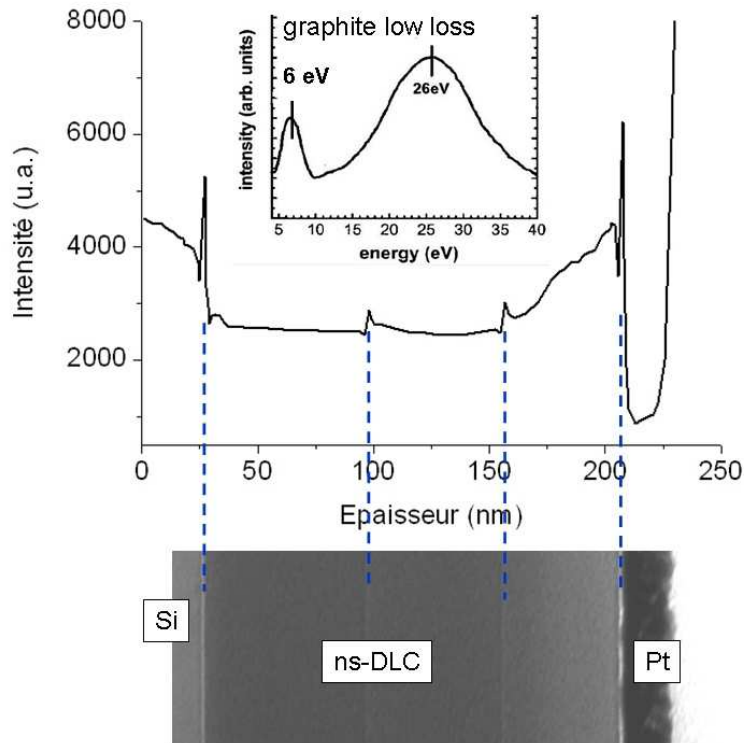


Figure III-16 : image TEM de l'échantillon de ns-DLC filtrée au seuil K de l'oxygène.

Afin de vérifier la présence d'une couche riche en liaisons hybridées  $sp^2$  à la surface mise en évidence par Katsuno *et al.* [78], une image filtrée à 6 eV, énergie caractéristique du graphite [173] (cf. Figure III-8), a été acquise et un profil d'intensité a été réalisé (Figure III-17).

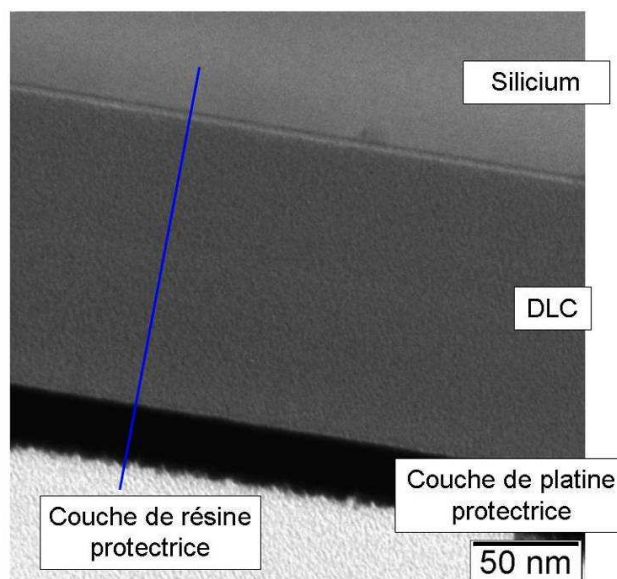


**Figure III-17 :** image filtrée à 6 eV et profil d'intensité mesuré transversalement à la couche de ns-DLC.  
En insert : la courbe de faible perte d'énergie du graphite montrant le pic à 6 eV

D'après le profil, il semble y avoir du graphite à chaque interface et notamment à l'extrême surface. Cela pourrait expliquer la présence d'un pic secondaire de plus basse énergie aux interfaces entre les sous-couches 1 et 2, et 2 et 3.

### III.2.1.2 Etude du film de fs-DLC

L'image TEM de l'échantillon de fs-DLC analysé est présentée sur la Figure III-18.



**Figure III-18 :** image TEM de la couche mince de fs-DLC. La ligne bleue correspond au profil d'intensité présenté sur la Figure III-19.

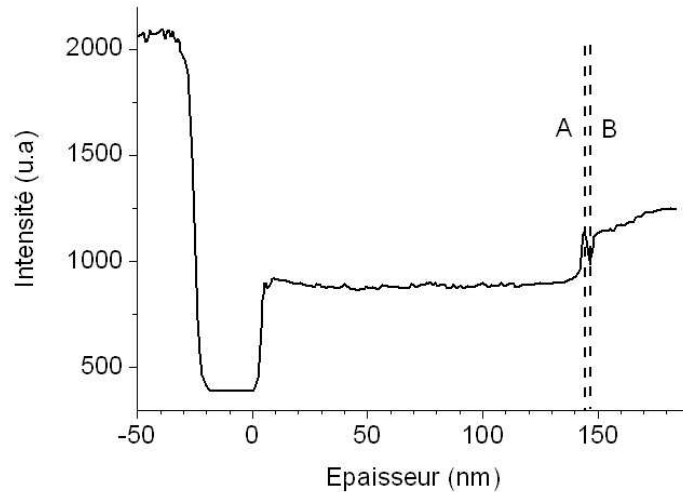


Figure III-19 : profil d'intensité mesuré transversalement à la couche de fs-DLC.

Selon la limite de la couche choisie (A ou B), le profil d'intensité montre que l'épaisseur totale s'élève à 144 ou 148 nm. Des images filtrées en énergie de 0 à 50 eV avec un pas de 0,8 eV ont été acquises en différents endroits de la couche (ligne colorée sur la Figure III-20). La couche analysée a été élaborée en creusant deux sillons. Contrairement à l'échantillon de ns-DLC, le changement de sillon lors du dépôt n'est pas visible sur le profil. La Figure III-20 présente l'intensité des électrons, moyennée sur six lignes représentées en couleur sur la photo TEM, en fonction de l'énergie.

Les spectres 1 à 3 correspondant à l'extrême surface de la couche et aux zones plus profondes sont à la même énergie : 24,8 eV. Pour cette énergie, le taux de liaisons hybridées  $sp^3$  calculé selon Xu [160] s'élève à environ 50%. Le spectre 4 situé au début de l'interface DLC/silicium (limite A) s'élève à 22,4 eV. Cette énergie est proche de celle du carbure de silicium SiC [174]. La zone 5 située à la fin de l'interface DLC/silicium présente une énergie de 18,4 eV, ce qui est similaire à celle de l'oxyde de silicium SiO<sub>2</sub>. Afin de mieux visualiser la présence de ces composés dans la couche, des images filtrées à différentes énergies ont été réalisées et sont présentées sur la Figure III-21.

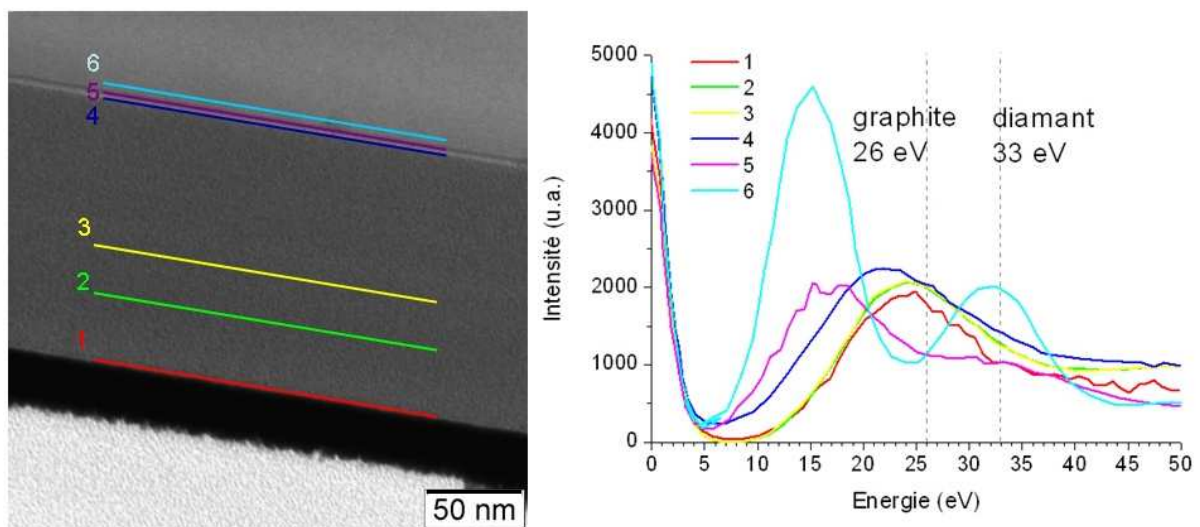


Figure III-20 : image TEM de l'échantillon de fs-DLC et courbes de perte d'énergie d'électrons correspondantes.



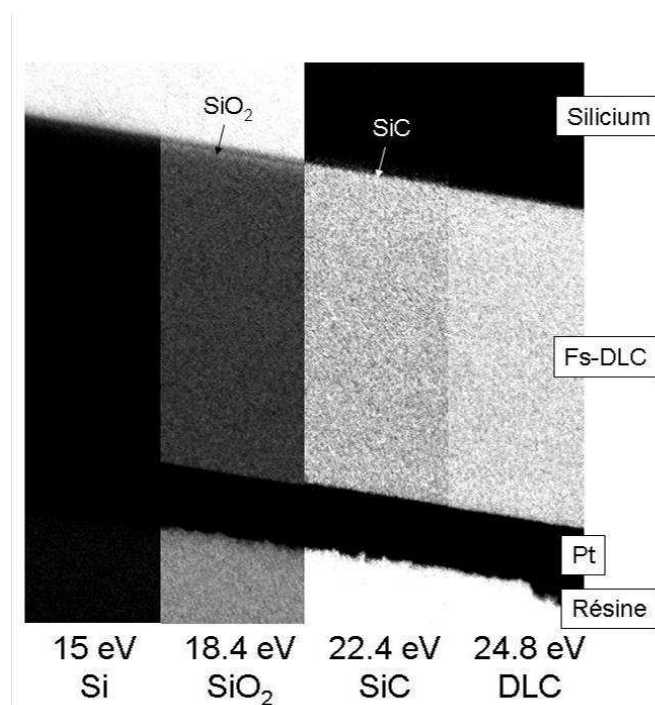


Figure III-21 : images TEM filtrées en énergie de l'échantillon de fs-DLC.

Les images filtrées mettent en évidence la présence d'oxyde de silicium et de carbure de silicium à l'interface entre le DLC et le substrat. Afin de vérifier la présence d'oxygène, des images filtrées à son seuil d'ionisation ont été réalisées à différents endroits de la couche. Ceux-ci sont présentés sur la Figure III-22.

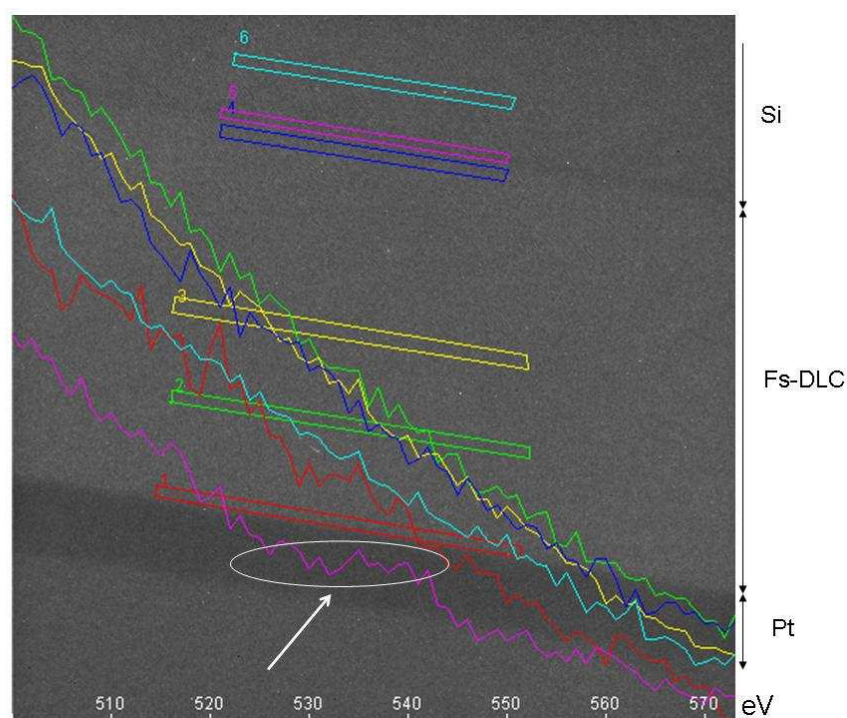


Figure III-22 : intensité des électrons en fonction de leur énergie. Les différentes courbes sont superposées à l'image TEM de la couche. Les rectangles de couleur indiquent les différentes zones de mesure.

Les courbes ne montrent pas la présence d'oxygène, sauf pour la zone 5 dans laquelle un palier est perceptible (flèche sur Figure III-22). Cela confirme la présence de la couche de SiO<sub>2</sub> à l'interface.

Afin de vérifier l'éventuelle présence de graphite à la surface de la couche, une image filtrée à 6 eV, énergie caractéristique du graphite a été acquise et un profil d'intensité a été réalisé (Figure III-23).

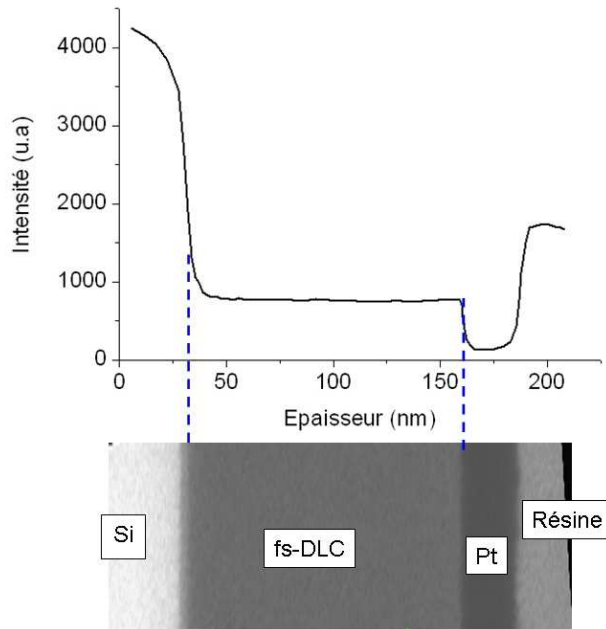


Figure III-23 : image filtrée à 6 eV et profil d'intensité mesuré transversalement à la couche de fs-DLC.

Contrairement au ns-DLC, le profil ne présente aucun pic représentatif d'une structure graphitique à la surface.

### III.2.1.3 Bilan de la caractérisation par EFTEM

L'échantillon de ns-DLC observé révèle une structure formée de 3 sous-couches liées au changement de sillon d'ablation au cours du dépôt. Celles-ci sont relativement homogènes et possèdent, d'après leurs énergies de plasmon, un taux de liaisons hybridées  $sp^3$  d'environ 80%. L'interface DLC/substrat est constituée d'une couche de carbure et d'oxyde de silicium de quelques nanomètres d'épaisseur. La formation de carbure de silicium à l'interface peut s'expliquer par la pénétration des espèces carbonées dans le substrat. L'extrême surface présente les signes d'une structure « graphitique ». Cette structure « graphitique » semble également présente aux interfaces entre les sous-couches. La présence de cette structure peut s'expliquer par une croissance de film par des mécanismes de subplantation [175]. Dans ce type de croissance, la formation des liaisons hybridées  $sp^3$  se fait en profondeur. Cela laisse donc l'extrême surface avec une structure plus riche en liaisons hybridées  $sp^2$ .

L'échantillon de fs-DLC présente une structure plus homogène et possède, d'après son énergie de plasmon, un taux de liaisons hybridées  $sp^3$  d'environ 50%. Contrairement au ns-DLC, le fs-DLC ne présente pas de couche graphitique à son extrême surface. D'après son énergie de plasmon, son extrême surface contient pourtant davantage de liaisons hybridées  $sp^2$  que celle du ns-DLC. L'absence de couche « graphitique » visible sur l'image filtrée peut s'expliquer par une différence de structure entre les deux surcouches. Le pic à 6 eV est caractéristique du graphite et est donc présent seulement lorsque le matériau est ordonné (cf.

Figure III-8). La structure à l'extrême surface du fs-DLC serait donc complètement amorphe et celle du ns-DLC présenterait des nanocristallites de graphite enrobées dans une matrice possédant environ 57 % de liaisons hybridées  $sp^3$ .

Les structures des films de ns-DLC et du fs-DLC sont schématisées, d'après les résultats obtenus avec l'EFTEM, sur la Figure III-24.

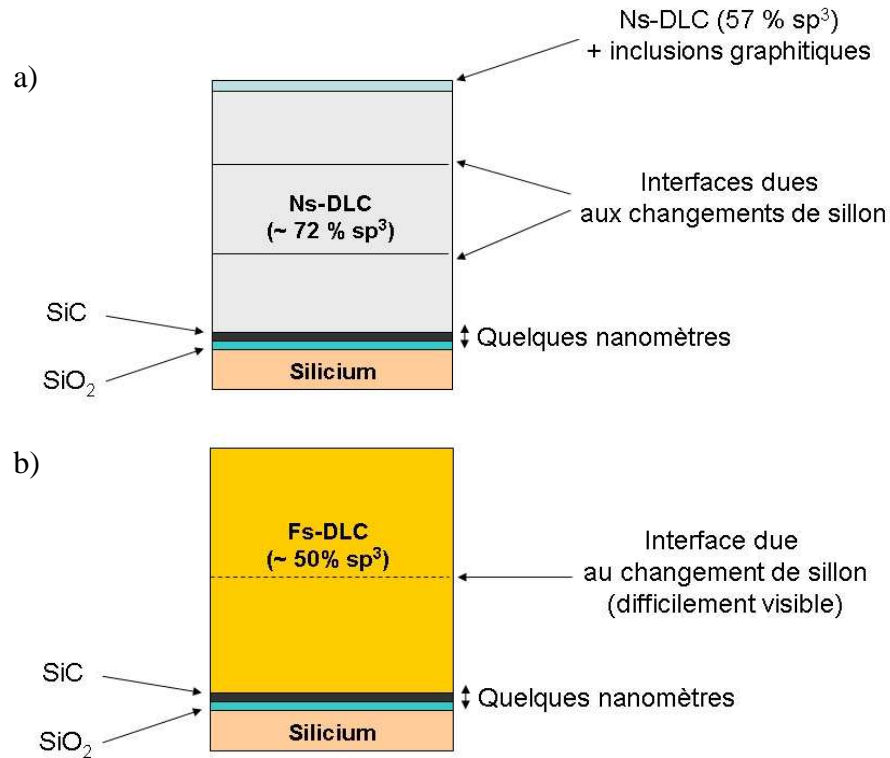


Figure III-24 : représentation schématique de la couche de ns-DLC (a) et de la couche de fs-DLC (b).

Afin de compléter l'analyse par EFTEM, des études effectuées par spectroscopies EELS et Raman ont été réalisées.

### III.2.2 Etude structurale par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons

Les échantillons de DLC purs et dopés ainsi que de bore pur déposés par PLD fs et ns ont été analysés au moyen de la spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS). Des études à faible perte d'énergie et au seuil d'ionisation du carbone et du bore ont été réalisées afin d'obtenir des informations sur la nature de leurs liaisons et la structure des films. L'influence du dopage sur la structure des films a notamment été investiguée.

Les spectres à faible perte d'énergie et aux seuils d'ionisation du carbone et du bore ont été acquis avec une résolution énergétique de 1,2 eV. Les spectres ont été alignés en utilisant la transition  $\pi$  du seuil K du bore à 191 eV. Les zones sondées lors des mesures font environ 1  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les spectres ont été traités avec le programme El/P (Gatan).

#### III.2.2.1 Etude à faible perte d'énergie

L'énergie de plasmon mesurée pour chaque échantillon est reportée sur la Figure III-25, en fonction de leur concentration atomique de bore. Ces concentrations ont été calculées en exploitant la courbe du seuil d'ionisation du bore, l'aire du pic étant proportionnelle au nombre d'atomes de la zone sondée. Les concentrations atomiques des échantillons analysés et leur énergie de plasmon correspondante sont résumées sur le Tableau III-3.

Echantillon	B at. %	$E_p$ (eV) (EELS)	$E_p$ (eV) (EFTEM)
fs-DLC	0	25,2	24,8
4-fs	1.5	24.2	-
8-fs	4.8	25.2	-
16-fs	11.4	24.3	-
fs-B	100	21.5	-
ns-DLC	0	29,2	~29
8-ns	2.0	26.4	-
ns-B	100	22,5	-
B <sub>4</sub> C	-	24.3	-
Graphite	-	26.0	26

**Tableau III-3 : concentrations atomiques de bore des échantillons analysés et énergies de plasmon associées (les noms d'échantillon sont précisés dans la nomenclature page 6). Les valeurs obtenues par EFTEM et présentées précédemment sont ajoutées pour comparaison.**

Les teneurs en bore calculées par EELS sont toutes inférieures à celles prévues lors du dépôt. Les écarts sont assez importants et ne peuvent donc pas être expliqués uniquement par la différence entre concentration « en épaisseur » et concentration atomique. La différence pourrait être due au contenu de la zone analysée lors de la mesure. En effet, les zones choisies pour l'analyse ne contiennent pas de particule de bore et ne sont donc pas représentatives de l'échantillon. Toutefois, une proportionnalité est observée entre les teneurs mesurées et celles prévues expérimentalement.



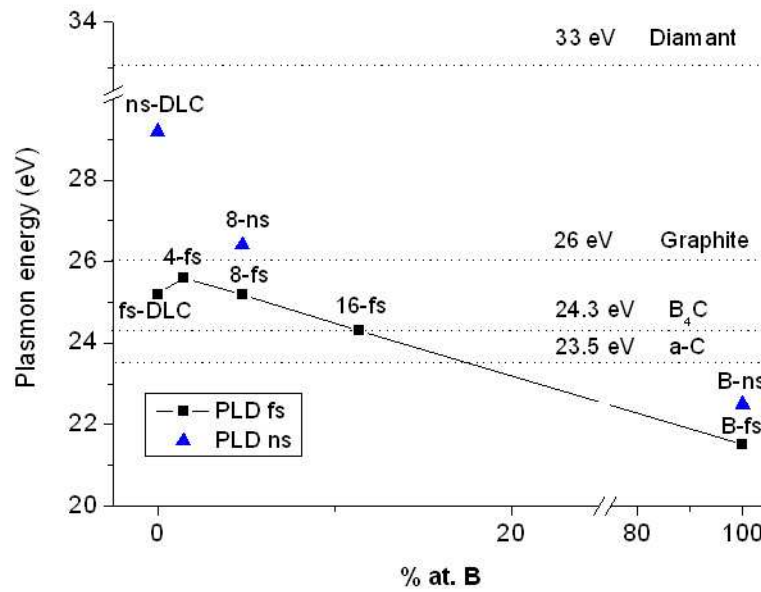


Figure III-25 : énergie du plasmon en fonction de la concentration atomique de bore mesurée par EELS.

L'énergie du plasmon de l'échantillon de ns-DLC est la plus proche de celle du diamant située à 33 eV [176]. Celle de l'échantillon de fs-DLC se situe 4 eV plus bas. Cela confirme les résultats obtenus par EFTEM sur la nature plus adamantine de la couche de ns-DLC. Les valeurs de plasmon mesurées sont également proches de celles obtenues par EFTEM (cf. Tableau III-3).

Dans le cas du film de ns-DLC, le dopage affecte grandement l'énergie du plasmon. En effet, dès 8% (concentration en épaisseur), elle chute à 26,4 eV. Le fs-DLC semble moins sensible puisque son énergie de plasmon est semblable à celle du fs-DLC dopé à 8% (8-fs). Selon la zone analysée, l'énergie du plasmon du 4-fs est inférieure (non représenté) ou supérieure à celle du DLC pur. L'énergie du plasmon semble donc très sensible à l'homogénéité de l'échantillon. Les zones de 1  $\mu\text{m}$  analysées peuvent être très différentes l'une de l'autre à cause de la présence des nanoparticules de bore. A partir d'une certaine concentration, l'énergie du plasmon du fs-DLC dopé diminue et tend à rejoindre celle du carbure de bore et du bore pur. L'augmentation de l'énergie du plasmon du 4-fs peut s'expliquer par un ordonnancement (graphitisation) de la structure causé par la présence de bore. Cet ordonnancement semble en compétition avec la formation de liaisons CB et à la présence des liaisons BB qui tendent à rapprocher l'énergie du plasmon vers celles du carbure de bore et du bore pur. Selon le même raisonnement, le ns-DLC se graphitiserait et/ou formerait des liaisons carbures lorsqu'on y incorpore du bore.

Les échantillons de bore déposés par PLD ns et fs ne possèdent pas exactement la même énergie de plasmon. Cette variation pourrait s'expliquer par une différence de structure entre les échantillons. Cela a été observé par Terauchi *et al.* sur des échantillons de bore amorphe et cristallins [177]. Dans leur étude, la différence n'excède pas 0,5 eV. De plus, les énergies mesurées par Terauchi *et al.* sont supérieures d'au moins 0,9 eV selon les références [178,179].

### III.2.2.2 Etude ELNES du bore et du carbone

Les spectres du seuil d'ionisation du carbone et du bore sont reportés sur la Figure III-26.

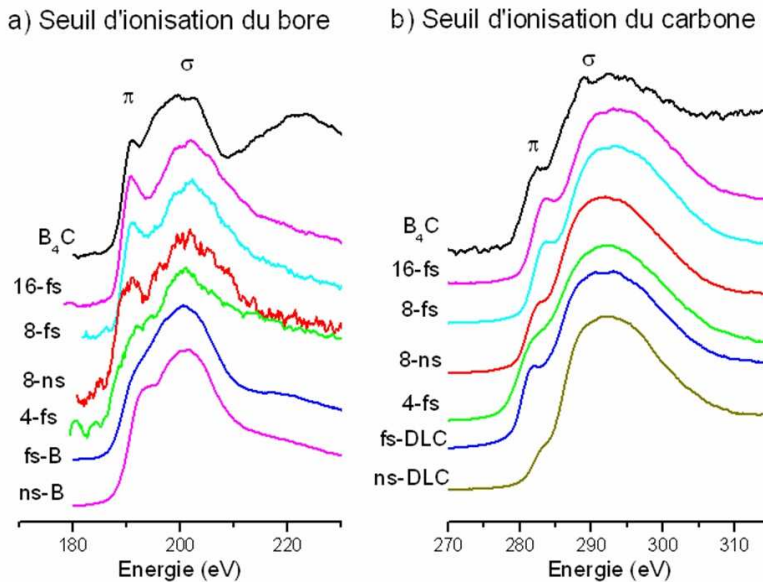


Figure III-26 : spectres ELNES (seuils d'ionisation du bore (a) et du carbone (b)) des films de DLC purs, dopés et de bore pur élaborés par PLD ns et fs.

Deux pics sont distingués sur les spectres : le premier, situé vers 191 eV pour le bore et 284 eV pour le carbone, correspond aux transitions des électrons situés aux orbitales 1s vers les états inoccupés  $\pi^*$ ; le second, plus large, est lié aux transitions des électrons situés aux orbitales 1s vers les états inoccupés  $\sigma^*$  [180]. Dans le diamant, les états inoccupés sont exclusivement de type  $\sigma^*$ .

#### III.2.2.2.1 Seuil d'ionisation du bore

Le pic  $\pi$  devient de plus en plus proéminent lorsque la concentration de bore dans les films de DLC dopés augmente. Les courbes associées aux films de DLC dopés montrent des similitudes par rapport au carbure de bore. Comme les courbes du bore pur ne présentent pas de pic  $\pi$ , l'apparition de ce pic est associée à la formation de liaisons BC.

Les spectres ELNES du bore pur déposé par PLD ns et fs n'ont pas la même allure. Le spectre du fs-B présente un épaulement  $\pi$  plus marqué. D'après les mesures de Terauchi *et al.*, l'allure du spectre ELNES dépend de la structure cristalline du bore [177]. Les spectres ELNES des échantillons de fs-B et de ns-B ressemblent davantage à celui du bore amorphe qu'à la structure  $\alpha$ -R qui présente plusieurs pics entre 189 et 205 eV (cf. Figure III-27). La structure  $\beta$ -R présente un pic  $\pi$  plus prononcé. Cependant, selon les mesures de Favia *et al.*, le bore amorphe et  $\beta$ -R présentent des spectres ELNES très proches [181]. Il est donc délicat distinguer une structure unique dans les spectres ELNES.

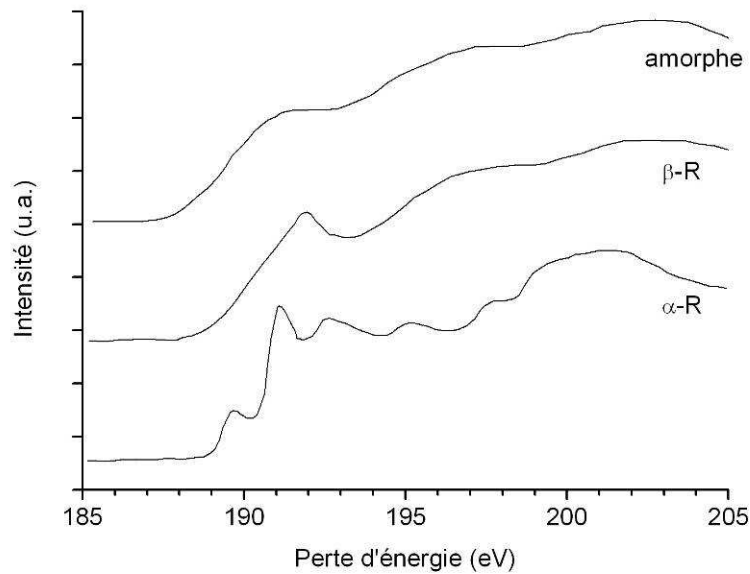


Figure III-27 : Spectres ELNES d'échantillons de bore ayant une structure amorphe,  $\alpha$ -R et  $\beta$ -R (d'après Terauchi *et al.* [177]).

#### III.2.2.2 Seuil d'ionisation du carbone

Le pic  $\pi$  est pratiquement absent dans la courbe ELNES de l'échantillon de ns-DLC, ce qui suggère une structure hautement adamantine. La courbe ELNES du fs-DLC présente un pic  $\pi$  plus important que celui de ns-DLC. Cela montre une structure plus riche en liaisons hybridées  $sp^2$ . Ces résultats sont cohérents avec l'analyse EFTEM.

L'épaule due au pic  $\pi$  s'accroît lorsque le ns-DLC est dopé. Ce changement peut être attribué à une graphitisation de l'échantillon et/ou à la formation de liaisons CB, le pic  $\pi$  étant également présent sur le spectre du  $B_4C$ .

#### III.2.2.3 Bilan de l'analyse EELS

L'analyse EELS en faible perte d'énergie et au seuil d'ionisation confirme le caractère davantage adamantin du ns-DLC. L'incorporation de bore semble entraîner une graphitisation du DLC et la formation de liaisons CB.

Le bore déposé par PLD présente un spectre ELNES associé à une structure amorphe et/ou  $\beta$ -R. La structure  $\alpha$ -R n'a pas été détectée.

### III.2.3 Etude structurale par spectroscopie Raman multi longueurs d'onde

#### III.2.3.1 Généralités sur la spectroscopie Raman du carbone

Les spectres Raman du carbone amorphe dépendent :

- 1) de la formation d'agrégats  $sp^2$ ,
- 2) du désordre (longueurs et angles des liaisons),
- 3) de la présence de cycles ou de chaînes  $sp^2$ ,
- 4) du rapport  $sp^2/sp^3$  [154].

Les spectres de carbone amorphe sont constitués généralement de deux bandes: la bande G et la bande D. La bande G provient de l'étirement des liaisons hybridées  $sp^2$ . La bande D est due à des modes de respiration des cycles. Le mode D est interdit dans le graphite « parfait » et devient actif seulement en présence de désordre.

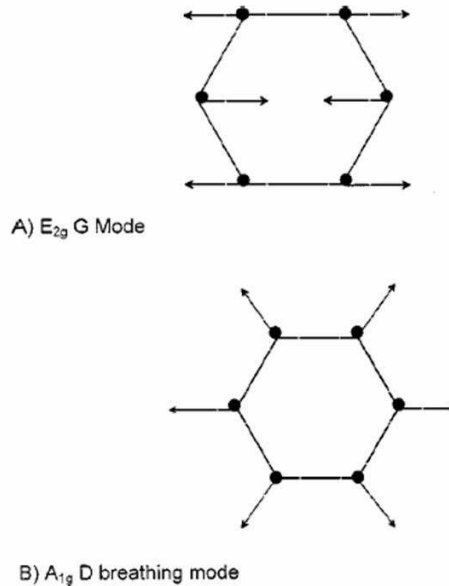


Figure III-28 : mouvement du carbone dans les modes D et G. Le mode G peut également avoir lieu dans les chaînes.

Lorsque la longueur d'onde d'excitation change, la position du pic G peut varier. Ce changement de position, appelé dispersion, dépend du degré de désordre du DLC et peut se calculer grâce à la formule suivante [182]:

$$Disp(G) = \frac{\omega_G(\lambda_{\min}) - \omega_G(\lambda_{\max})}{\lambda_{\max} - \lambda_{\min}} \quad \text{Équation III-3}$$

où  $\omega_G(\lambda_{\min})$  indique la position du pic G pour la longueur d'onde d'excitation la plus courte et  $\omega_G(\lambda_{\max})$  indique la position du pic G pour la longueur d'onde d'excitation la plus longue. Cette dispersion est proportionnelle au désordre. Elle mesure principalement le désordre topographique, c'est-à-dire la distribution en taille et en forme des clusters de  $sp^2$  [182].

La dispersion apparaît seulement dans les carbones désordonnés. Elle n'a pas lieu dans le cas du graphite et du graphite nanocristallin (nc-G). Dans ces cas-là, le pic G est dû au phonon du cristal qui est bien défini. Le pic est légèrement décalé dans le cas du nc-G à cause d'effets de confinement du phonon. Dans le cas des carbones désordonnés, la dispersion apparaît car le matériau présente de nombreuses configurations avec des gaps locaux différents et des modes phonons différents. Pour une excitation donnée, il va y avoir une sélection résonante de configurations  $sp^2$  comportant des gaps de taille différente et correspondant à des fréquences de vibration décalées.

### III.2.3.2 Méthode de déconvolution

A cause de la photoluminescence, les spectres présentent une pente qui est gênante pour les calculs de fit. Dans cette étude, tous les spectres sont redressés afin de compenser cette dérive. Pour cela, une ligne de base dont la pente suit globalement celle du spectre est soustraite. A 325 nm, la soustraction n'est pas effectuée, les spectres étant relativement droits. Cette méthode est justifiée par Gilkes *et al.* qui propose de déconvoluer les spectres après une soustraction de fond continu linéaire [183].

Dans le cadre de cette étude, le pic G est déconvolué avec une fonction de **Breit-Wigner-Fano** (BWF) :

$$I(\omega) = \frac{I_0 [1 + 2(\omega - \omega_0)/Q\Gamma]^2}{1 + [2(\omega - \omega_0)/\Gamma]^2} \quad \text{Équation III-4}$$

$I_0$  est l'intensité du pic,  $\omega_0$  est la position du pic,  $\Gamma$  est la largeur à mi hauteur (FWHM) et  $Q$  est le coefficient de couplage. On retrouve une forme lorentzienne, c'est-à-dire symétrique, lorsque  $1/Q$  tend vers 0. Le maximum du pic ( $\omega_{\max}$ ) est obtenu pour  $\omega = \omega_0 + \Gamma/2Q$  [154]. Comme  $Q$  est négatif, cela décale la position du pic G vers les bas nombres d'onde. La fonction BWF permet de prendre en compte l'asymétrie de la bande G. De plus, d'après Ferrari *et al.*, la combinaison d'une fonction lorentzienne et d'une fonction BWF pour déconvoluer les pics D et G respectivement est un choix pratique car ces fonctions s'accordent bien aux spectres du carbone [154]. Les pics D et T sont déconvolués avec une **lorentzienne** classique :

$$I(\omega) = I_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\Gamma}{4(\omega - \omega_0)^2 + \omega^2} \quad \text{Équation III-5}$$

avec  $A$  l'amplitude du pic,  $\Gamma$  la largeur à mi-hauteur et  $\omega_0$  la position du pic.

Les spectres sont normalisés. Les déconvolutions présentées sont calculées avec le logiciel Origin sans contraintes sur les différents paramètres : positions, largeurs, hauteurs...

### III.2.3.3 Etudes de couches de DLC pures

#### III.2.3.3.1 Etude des couches de DLC déposées par PLD fs

La Figure III-29 montre les spectres Raman du fs-DLC à différentes longueurs d'onde d'excitation : 325, 488 et 633 nm.

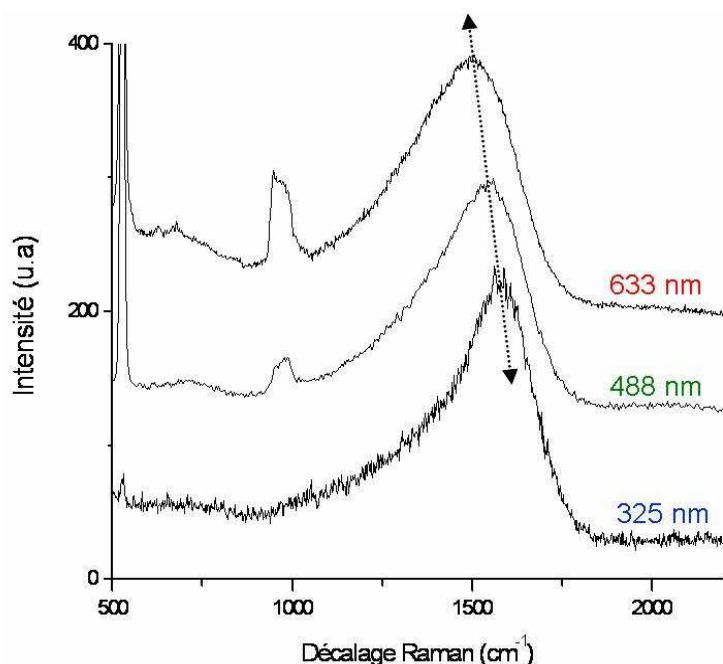


Figure III-29 : spectres Raman MW d'un échantillon de fs-DLC pour différentes longueurs d'onde d'excitation.

Les pics vers 530 et 1000 cm<sup>-1</sup> sont dus au substrat de silicium. Les spectres montrent une large bande, ce qui est typique des matériaux désordonnés. L'asymétrie de la bande suggère que la bande D présente une amplitude relativement importante et est donc à prendre en compte dans la déconvolution. La bande T ne se démarque pas à 325 nm. Si elle est présente, son amplitude est trop faible pour être prise en compte dans les calculs de déconvolution, les essais en ce sens n'ayant pas été fructueux. La Figure III-30 montre le spectre déconvolué pour une longueur d'onde d'excitation de 325 nm.

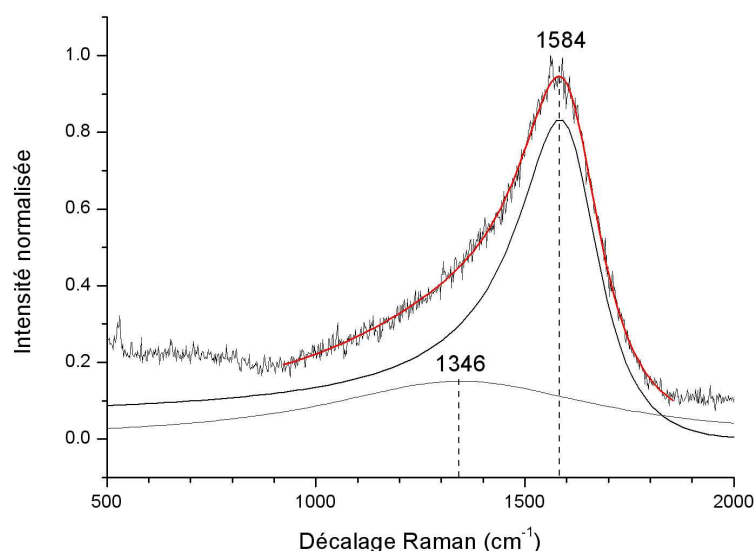


Figure III-30 : spectre Raman d'un échantillon de fs-DLC (longueur d'onde d'excitation de 325 nm).

Le fait que le pic D soit présent lors d'une excitation UV montre que les sites  $sp^2$  sont organisés en partie sous forme de cycles désordonnés [153]. Les deux figures suivantes montrent les spectres déconvolués à 488 et 633 nm.

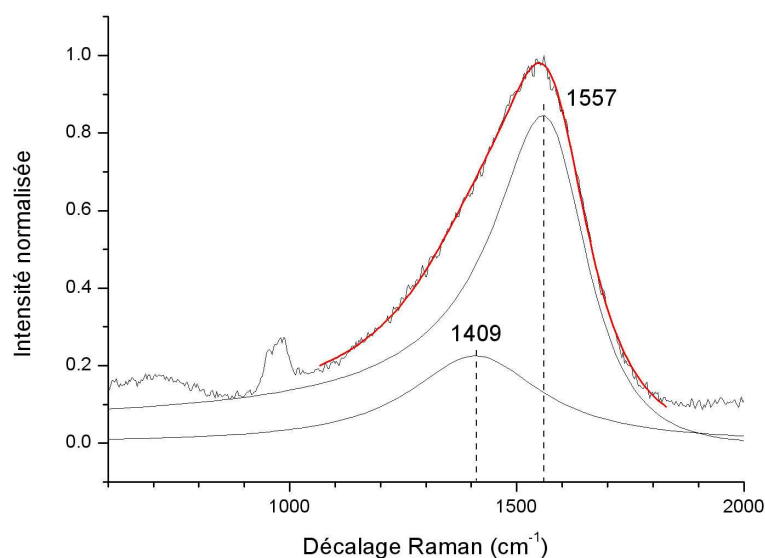


Figure III-31 : spectre Raman d'un échantillon de fs-DLC (longueur d'onde d'excitation de 488 nm).

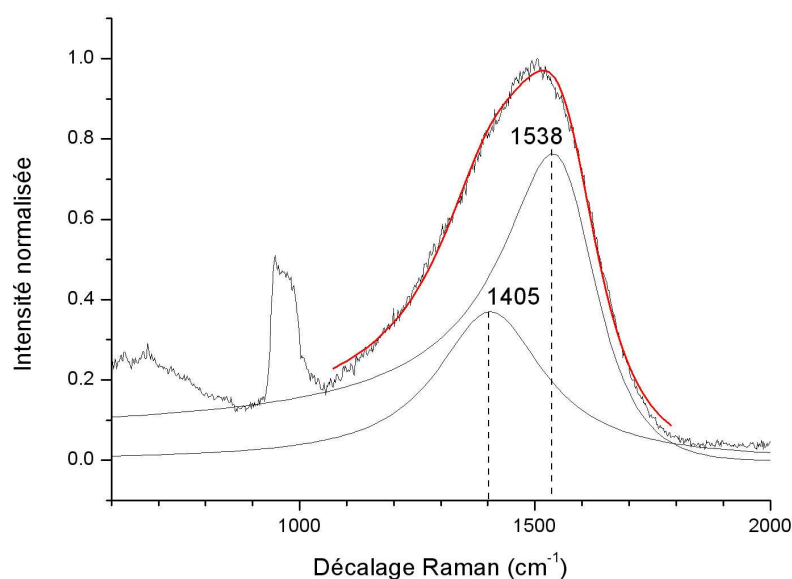


Figure III-32 : spectre Raman d'un échantillon de fs-DLC (longueur d'onde d'excitation de 633 nm).

Quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, on observe un pic relativement asymétrique dû à la présence du pic D. On peut noter aussi un décalage de la position de la bande G suivant la longueur d'onde. Elle varie ici entre 1584 (à 325 nm) et 1538  $\text{cm}^{-1}$  (à 633 nm). Cela donne une dispersion de 0,15  $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$ . Les paramètres déduits de la déconvolution sont résumés sur le Tableau III-4.

$\lambda$ (nm)	I(D)/I(G)	FWHM G ( $\Gamma$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pos D ( $\text{cm}^{-1}$ )	$W_{\text{max}}$ G ( $\text{cm}^{-1}$ )
325	0,18	237	1346	1584
488	0,27	251	1409	1557
633	0,49	242	1405	1538

Tableau III-4 : caractéristiques des spectres Raman du fs-DLC.

### III.2.3.3.2 Etude des couches de DLC déposées par PLD ns

La Figure III-33 présente les spectres de l'échantillon de ns-DLC à différentes longueurs d'ondes.

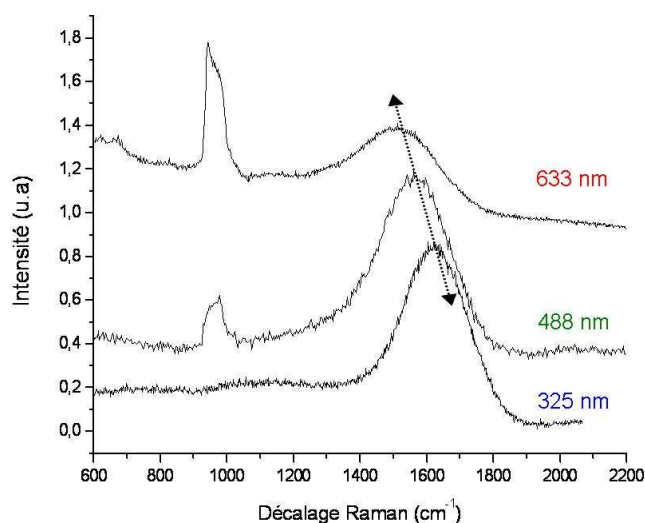


Figure III-33 : spectres Raman MW d'un échantillon de ns-DLC pour différentes longueurs d'onde d'excitation.



La bande principale apparaît beaucoup plus symétrique. La bande T est légèrement perceptible vers  $1100\text{ cm}^{-1}$  pour une longueur d'onde d'analyse de  $325\text{ nm}$ . La Figure III-34 présente les spectres acquis à différentes longueurs d'onde accompagnés des fonctions BWF et lorentzienne correspondantes.

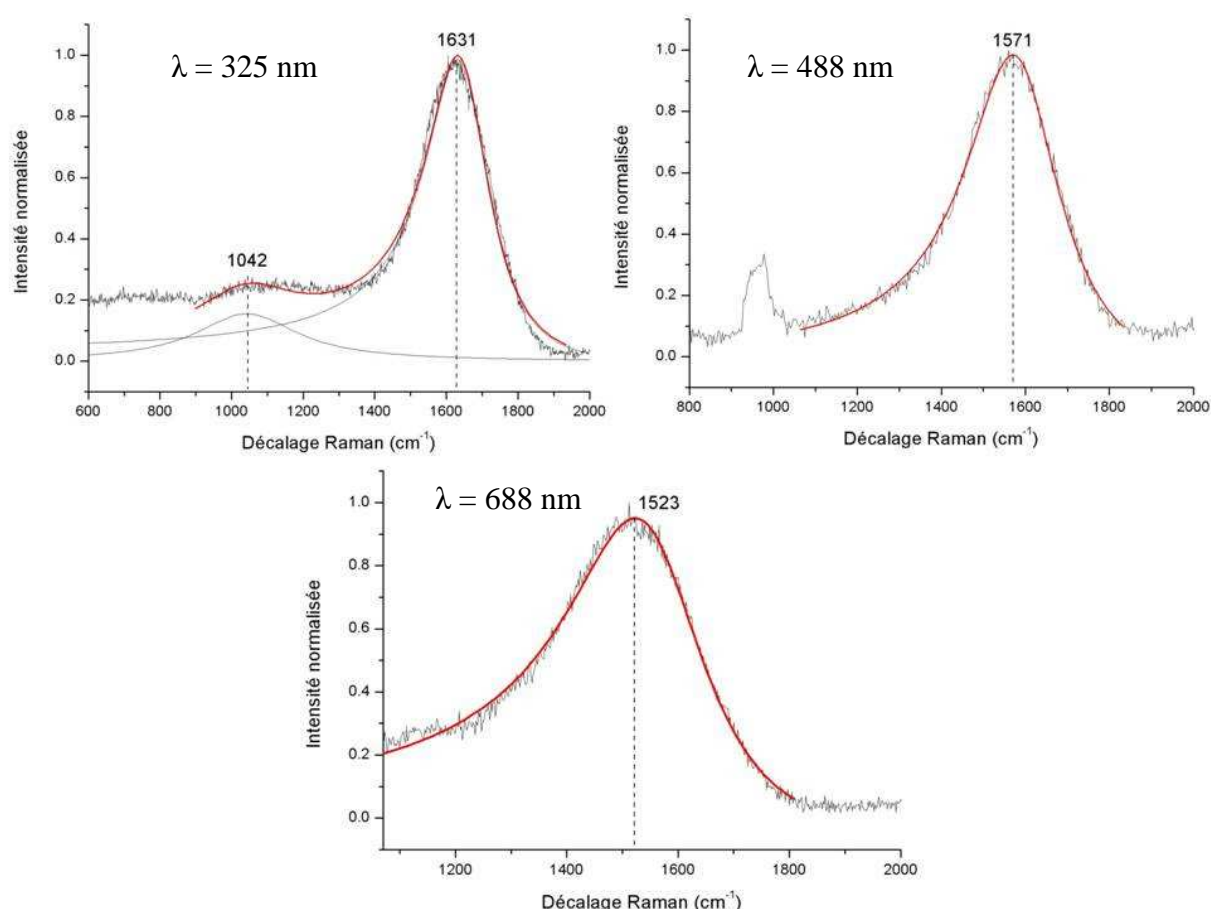


Figure III-34 : spectres Raman d'un échantillon de ns-DLC à différentes longueurs d'onde d'excitation.

La bande G est très symétrique, surtout à  $325\text{ nm}$ . L'incorporation d'une bande D ne semble donc pas nécessaire. La présence de la bande T prouve que le film contient des liaisons hybridées  $sp^3$ . Les paramètres déduits des déconvolutions sont résumés sur le Tableau III-5.

$\lambda$ (nm)	I(D)/I(G)	FWHM G ( $\Gamma$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$W_{\text{max}} G$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Pos T ( $\text{cm}^{-1}$ )	I(T)/I(G)
325	0	220	1631	1042	0,16
488	0	275	1571	-	-
633	0	306	1523	-	-

Tableau III-5 : caractéristiques des spectres Raman du ns-DLC.

La quasi absence de pic D, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, montre que les sites  $sp^2$  s'organisent en chaînes et qu'il n'y a pratiquement pas de cycles [153]. Cela est confirmé par la position du pic G qui dépasse les  $1600\text{ cm}^{-1}$  lors d'une excitation UV. Cette position excède la position de la bande du graphite. Le pic G ne peut donc provenir de cycles aromatiques. Il est dû aux groupes oléfiniques qui présentent des fréquences de vibration plus élevées [153].

### III.2.3.3.3 Dispersion du pic G

La dispersion du pic G est un bon moyen de classer les différentes familles de carbone puisqu'elle est caractéristique de sa structure. La figure suivante montre la dispersion du pic G du ns-DLC et du fs-DLC en comparaison avec d'autres types de matériaux carbonés synthétiques issus de la littérature [58,184,185,186,187].

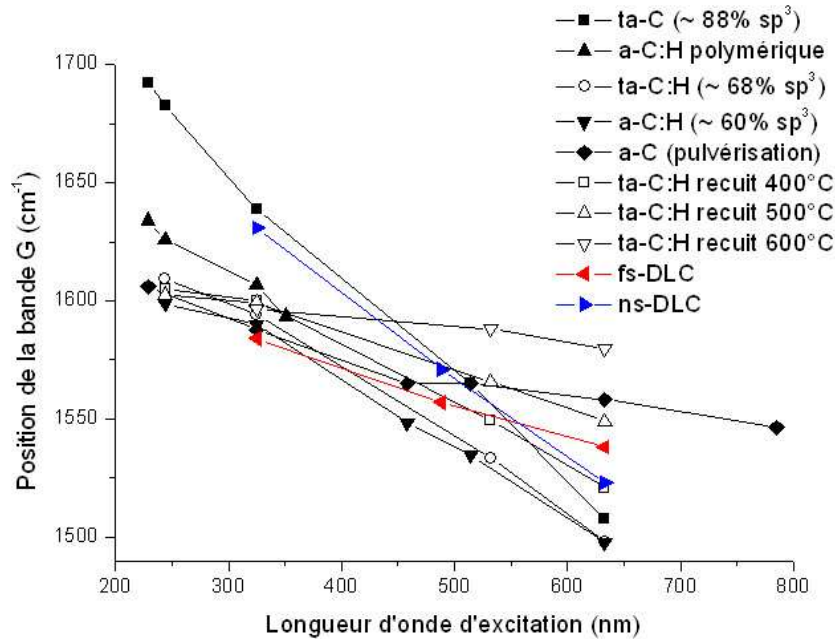


Figure III-35 : position de la bande G en fonction de la longueur d'onde d'excitation (d'après les données de Teo et al. [184], Polo et al. [58], Morrison et al. [185], Ilie et al. [186] et Peng et al. [187])

L'échantillon de fs-DLC présente une dispersion similaire à un ta-C :H recuit à 500°C. Leurs dispersions sont similaires mais légèrement décalées. Du point de vue de la dispersion, le fs-DLC ressemble donc à un matériau comportant des agrégats graphitiques et un taux de liaisons hybridées  $sp^3$  inférieur à 68%. Le ns-DLC se rapproche plus d'un matériau de type ta-C, c'est-à-dire d'un DLC comportant un fort taux de liaisons hybridées  $sp^3$ . L'évolution semble linéaire pour les 2 échantillons. Le Tableau III-6 récapitule les dispersions de différents types de matériaux carbonés ainsi que leur taux de liaisons hybridées  $sp^3$ .

Echantillon	Disp G ( $cm^{-1}/nm$ )	% $sp^3$
fs-DLC	0,15	~ 50
ns-DLC	0,35	~ 80
ta-C (PLD ns) [82]	0,3	~ 80
ta-C:H (ECWR) [58]	0,31	~ 68
ta-C (FCVA) [185]	0,45	~ 88
a-C (pulvérisation) [187]	0,11	très faible
a-C:H (PECVD) [186]	0,26	~ 60

Tableau III-6 : valeurs de dispersion et taux de liaisons hybridées  $sp^3$  pour différents types de matériaux carbonés.

Le pic G se disperse deux fois plus dans le cas du ns-DLC. D'après Ferrari [182], cela signifie que le ns-DLC présente une structure plus désordonnée topographiquement que le fs-

DLC. Le ns-DLC contient donc une plus grande variété d'agrégats  $sp^2$ . Le pic G provient des vibrations des chaînes  $sp^2$  [182]. Les agrégats du ns-DLC sont donc essentiellement sous forme de chaînes de différentes longueurs. Le ns-DLC présente le même degré de dispersion que l'échantillon de ta-C:H mais les pics ne se situent pas tout à fait aux mêmes positions. On retrouve à peu près les mêmes valeurs de dispersion calculées par Bonelli et *al.* [82] qui ont synthétisé des films de DLC par PLD nanoseconde avec un laser ayant les mêmes caractéristiques que le notre ( $\lambda = 248$  nm,  $\tau = 20$  ns, 10 Hz).

#### III.2.3.3.4 Dispersion de la largeur à mi-hauteur du pic G

La largeur à mi hauteur, appelée également FWHM (Full Width Half Maximum), est principalement sensible au désordre structural, c'est-à-dire à la distorsion des liaisons. Pour une taille d'agrégat fixée, plus les liaisons seront étirées et tordues, plus le pic G sera large. Plus on augmente l'énergie d'excitation, plus le pic devient étroit. Cela s'explique par le fait que de plus hautes énergies d'excitations sont résonnantes avec de plus petits clusters. Cela entraîne de plus petites différences entre les configurations et donc des pics plus étroits. La Figure III-36 montre l'évolution de la largeur à mi hauteur de la bande G du ns-DLC et du fs-DLC en fonction de la longueur d'onde, en comparaison avec d'autres types de matériaux carbonés issus de la littérature [58,184-187].

En ce qui concerne la largeur à mi-hauteur, le ns-DLC est assez proche du ta-C et du ta-C:H. Les spectres du fs-DLC présentent des pics G dont la largeur est assez stable. Il est relativement proche de l'échantillon de ta-C:H. L'évolution de FWHM G semble indiquer un désordre structural plus important du ns-DLC par rapport au fs-DLC.

La dispersion de la bande G et de la largeur à mi-hauteur indiquent deux organisations de la phase  $sp^2$  très différentes. Dans le cas du fs-DLC, la phase  $sp^2$  est principalement organisée en agrégats de cycles aromatiques. Dans le cas du ns-DLC, la phase  $sp^2$  est principalement organisée en chaînes de longueurs variées. De plus, les mesures de la largeur à mi-hauteur de la bande G indiquent une plus grande distorsion des liaisons dans le ns-DLC.

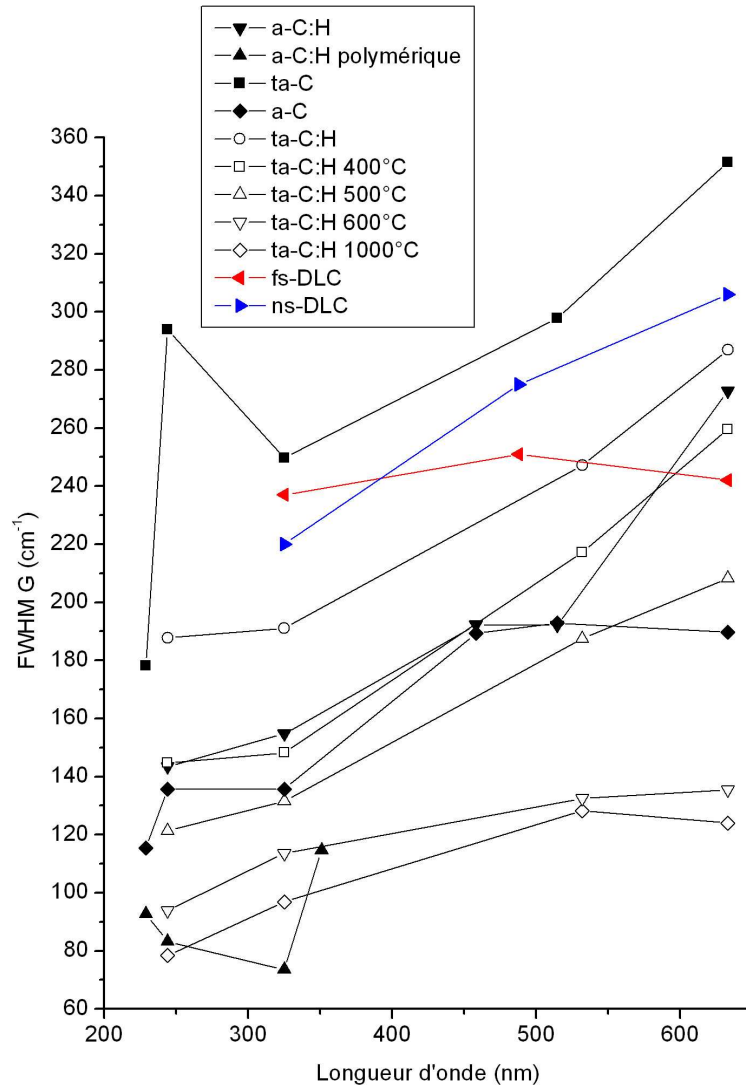
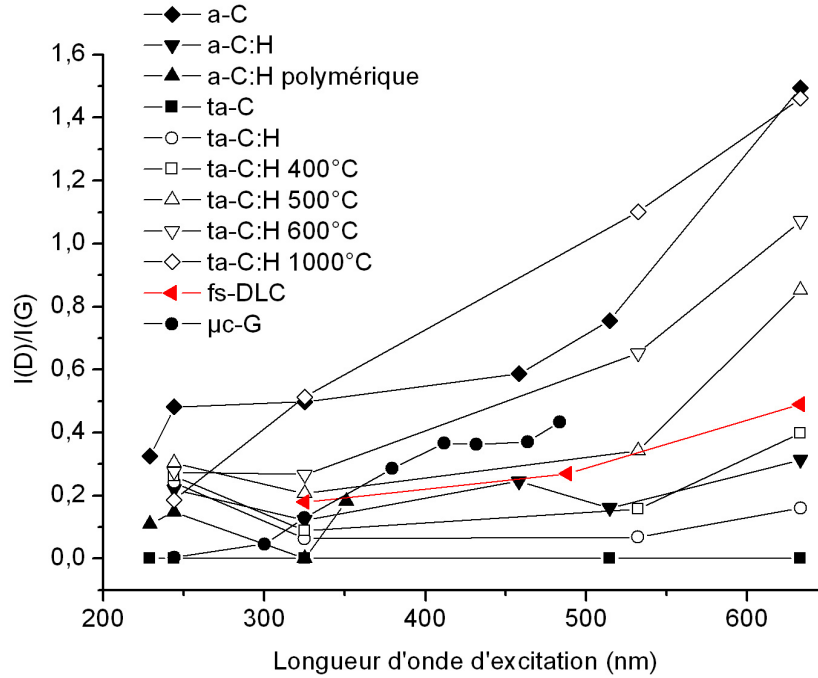


Figure III-36 : FWHM G en fonction de la longueur d'onde d'excitation (d'après les données de Teo et al. [184], Polo et al. [58], Morrison et al. [185], Ilie et al. [186] et Peng et al. [187]).

### III.2.3.3.5 Dispersion du rapport $I(D)/I(G)$

Contrairement à la dispersion du pic G, la dispersion du rapport  $I(D)/I(G)$  est proportionnelle à l'ordre. De plus, le rapport  $I(D)/I(G)$  décroît fortement avec l'énergie d'excitation. Ainsi, le pic D n'apparaît pas lors de l'excitation UV du graphite microcristallin. Dans le cas du ta-C, il n'y a pas de pic D car il n'y a aucun cycle. La Figure III-37 présente la variation du rapport  $I(D)/I(G)$  du fs-DLC en fonction de la longueur d'onde d'excitation en comparaison à d'autres familles de carbone.



**Figure III-37 : variation du rapport  $I(D)/I(G)$  de l'échantillon de fs-DLC en fonction de la longueur d'onde d'excitation en comparaison avec d'autres familles de matériaux carbonés (d'après les données de Teo *et al.* [184], Polo *et al.* [58], Morrison *et al.* [185], Ilie *et al.* [186], Peng *et al.* [187] et Pocsik *et al.* [188]).**

Le ns-DLC semble proche d'un carbone de type ta-C puisqu'il ne présente pas de pic D. Les sites  $sp^2$  seraient donc organisés essentiellement en chaînes. Le spectre du fs-DLC présente un pic D mais son intensité relative par rapport au pic G n'évolue pas beaucoup lorsque la longueur d'onde d'excitation change. D'après cette évolution, le fs-DLC serait donc plus ordonné que le ns-DLC mais moins que les échantillons microcristallins de type a-C pulvérisé ou ta-C recuit à 1000°C. Le fs-DLC serait plutôt composé de cycles et de chaînes et ressemble plus à un carbone de type ta-C:H recuit (400-500°C) ou à un a-C:H relativement dur (60%  $sp^3$ ). En utilisant la formule de Ferrari *et al.* [154] à 514,5 nm, il est possible de calculer la taille des agrégats  $sp^2$ . La relation de Tuinstra Koenig [155] n'est pas utilisée car elle ne s'applique que dans le cas du graphite nano-cristallin. Or, le spectre du fs-DLC présente une bande D pour une longueur d'excitation ultra violette. Pour une longueur d'onde d'excitation de 514,5 nm, on peut estimer par interpolation que le rapport  $I(D)/I(G)$  vaut environ 0,31 (cf. Figure III-37). On obtient l'équation suivante :

$$L_a = \sqrt{\frac{I(D)/I(G)}{C'(514,5)}} = \sqrt{\frac{0,31}{0,0055}} = 0,75 \text{ nm} \quad \text{Équation III-6}$$

D'après cette relation, les agrégats  $sp^2$  auraient une taille caractéristique d'un peu moins du nanomètre, ce qui est équivalent à 3 cycles aromatiques.

### III.2.3.3.6 Evaluation du taux de liaisons hybridées $sp^3$

Même si la spectroscopie Raman dans le visible ne permet pas de mesurer directement le taux de liaisons  $sp^3$ , il est possible de l'évaluer indirectement. Plusieurs méthodes existent. Casiraghi *et al.* ont remarqué que la dispersion du pic G évolue linéairement avec le taux de liaisons hybridées  $sp^3$  [156]. La Figure III-38 présente les valeurs de dispersion de plusieurs échantillons de ta-C en fonction de ce taux.

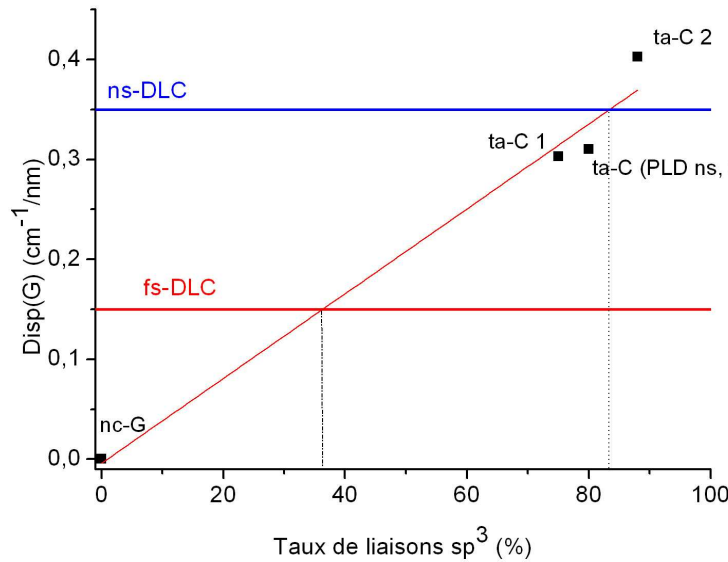


Figure III-38 : corrélation entre la dispersion du pic G et le taux de liaisons hybridées  $sp^3$  (données d'après Bonelli [82] *et al.* et Ferrari *et al.* [153]).

On remarque que l'échantillon de ns-DLC présente une dispersion typique d'un ta-C élaboré par FCVA. L'échantillon de ta-C élaboré par PLD ns à 31 J/cm² [82] présente également une dispersion voisine pour un taux de  $sp^3$  évalué à environ 80%. De plus, si l'on se réfère à la courbe de tendance tracée à partir des différentes données, l'échantillon de ns-DLC contiendrait un taux de liaisons hybridées  $sp^3$  d'environ 83%. En revanche, le fs-DLC présente une dispersion deux fois moins élevée et contiendrait environ 36% de liaisons hybridées  $sp^3$ . Les estimations issues de la spectroscopie Raman sont proches de celles déduites de la mesure de l'énergie des plasmons. Les deux techniques confirment un taux de sites  $sp^3$  élevé dans le ns-DLC (~80%) et un taux situé entre 36 et 50% pour le fs-DLC.

### III.2.3.4 Etudes des couches de DLC dopées

#### III.2.3.4.1 Etude des couches de DLC dopés élaborés par PLD fs

Pour étudier la structure des fs-DLC dopés, des échantillons comportant 0,5 à 8% de bore en épaisseur ont été analysés. Les spectres Raman de ces échantillons sont représentés sur la Figure III-39 et la Figure III-40 pour une longueur d'onde d'excitation de 325 nm.

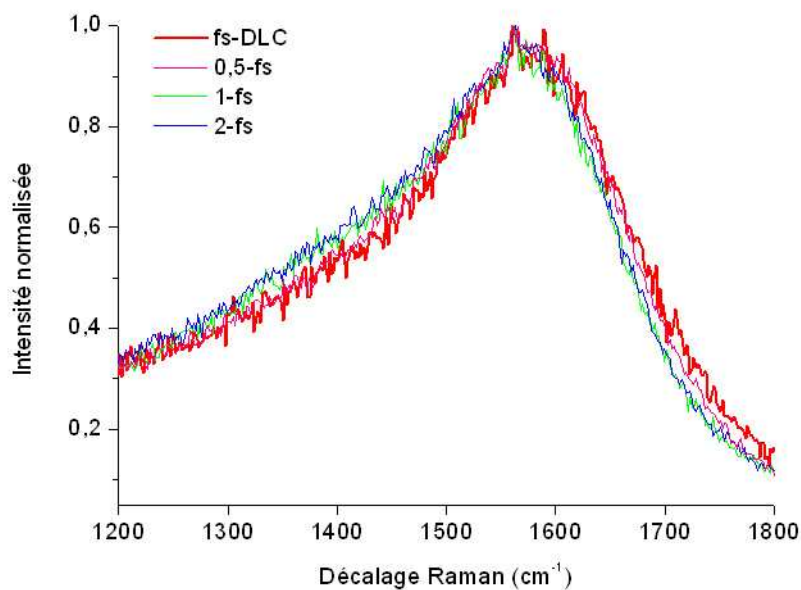


Figure III-39 : spectres Raman à 325 nm d'excitation.

On observe un léger décalage des spectres vers les bas nombres d'onde dès les faibles pourcentages de bore.

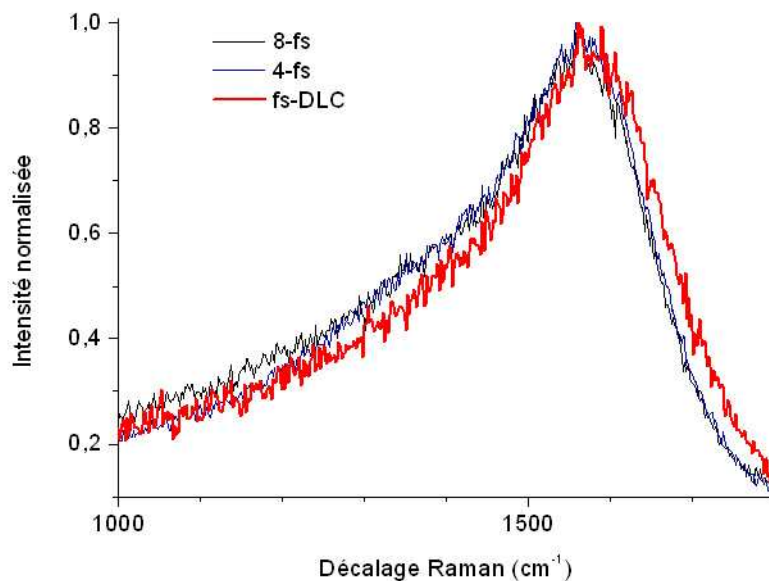


Figure III-40 : spectres Raman à 325 nm d'excitation.

Le décalage apparaît de façon plus prononcée pour des concentrations supérieures.

Comme pour le fs-DLC non dopé, la bande D apparaît nettement et les spectres ont donc été déconvolués avec une fonction BWF pour la bande G et une fonction de Lorentz pour la bande D. La dispersion de la bande G est représentée sur la Figure III-41.

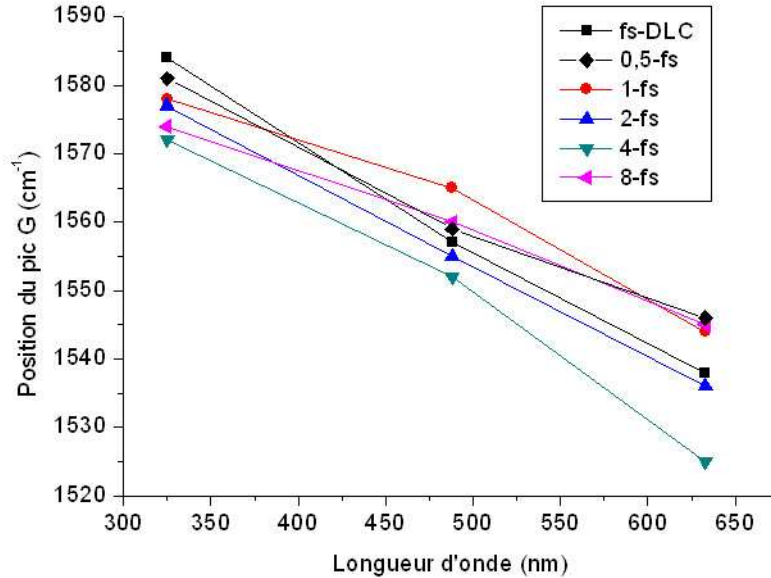


Figure III-41 : position de la bande G en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour différents échantillons de DLC dopés.

Un décalage de position est observé lorsque le fs-DLC est dopé. A 325 nm, plus la concentration en bore est importante plus la position du pic G diminue. La tendance est plus ou moins respectée aux autres longueurs d'onde d'excitation. La Figure III-42 présente l'évolution de la dispersion en fonction de la concentration en bore.

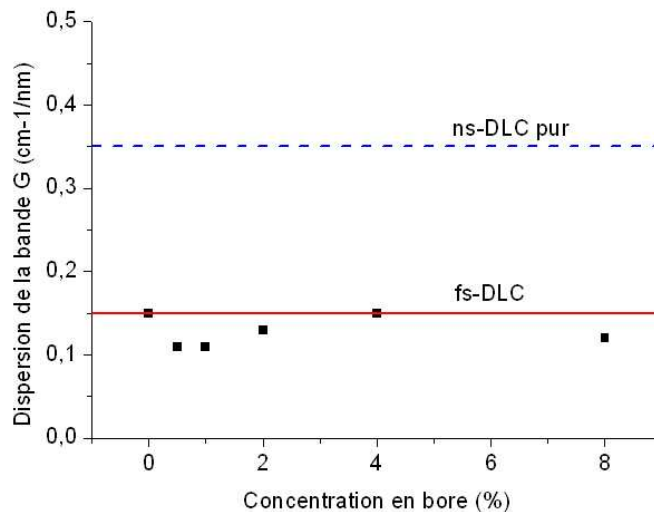


Figure III-42 : dispersion de la bande G en fonction de la concentration de bore.

Quelle que soit la concentration en bore, la dispersion reste entre 0,1 et 0,15  $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$ . Cette dispersion diminue lorsque le DLC est dopé mais cette tendance semble non linéaire. Selon ce paramètre, le fs-DLC semble légèrement s'ordonner avec le dopage. La baisse de la dispersion indique également une baisse du taux de liaisons hybridées  $\text{sp}^3$  (cf. Figure III-38).



La Figure III-43 présente l'évolution du rapport  $I(D)/I(G)$  en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

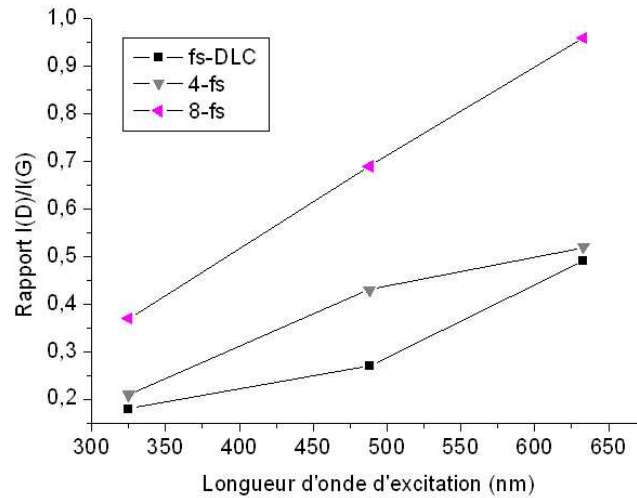


Figure III-43 : évolution du rapport  $I(D)/I(G)$  en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Quelle que soit la concentration, le rapport  $I(D)/I(G)$  augmente avec la longueur d'onde d'excitation, ce qui est habituellement observé. Pour chaque longueur d'onde, plus le fs-DLC contient de bore, plus le rapport  $I(D)/I(G)$  augmente. La dispersion maximale du rapport  $I(D)/I(G)$  apparaît pour une concentration de 8%. Le matériau est donc plus ordonné dans cette configuration, ce qui confirme les résultats de la dispersion du pic G.

D'après l'analyse Raman MW, les fs-DLC dopés au bore possèdent des structures légèrement différentes de celle des fs-DLC non dopés. Les différents paramètres Raman (dispersion et rapport  $I(D)/I(G)$ ) indiquent un ordonnancement du matériau et une augmentation du rapport  $sp^2/sp^3$  lorsqu'il est dopé. Les couches de DLC déposées par PLD fs semblent donc former des nanocristallites graphitiques lorsque du bore y est incorporé.

### III.2.3.4.2 Etude des couches de DLC dopés élaborés par PLD ns

Pour étudier le ns-DLC dopé au bore, un échantillon de ns-DLC contenant 8% en épaisseur de bore a été analysé. Les spectres Raman normalisés acquis à 325, 488 et 633 nm sont représentés sur Figure III-44.

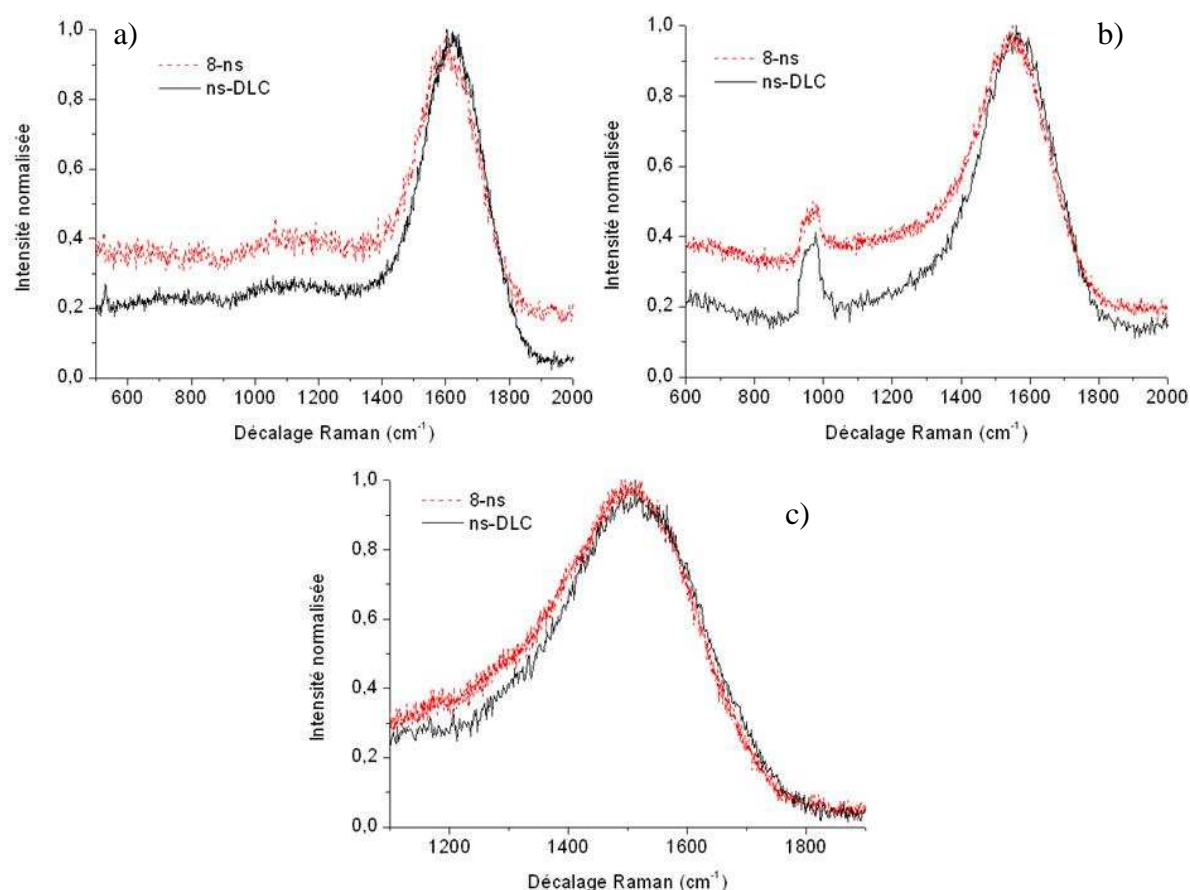


Figure III-44 : spectres Raman des films de ns-DLC dopés et non dopés acquis à une longueur d'onde d'excitation de 325 nm (a), 488 nm (b) et 633 nm (c).

Après dopage, la bande T est toujours présente, ce qui confirme la présence de liaisons hybridées  $sp^3$  dans le ns-DLC dopé. On observe également un léger décalage de la bande G vers les bas nombres d'onde quelle que soit la longueur d'onde d'excitation. Comme les spectres Raman ne présentent pas de bande D prononcée, les déconvolutions ont été faites avec une fonction BWF seule, comme pour les spectres du film de ns-DLC non dopé. Les paramètres issus de la déconvolution des spectres sont présentés sur le Tableau III-7.

$\lambda$ (nm)	Pos G ( $cm^{-1}$ )	FWHM G ( $\Gamma$ )	Wmax G ( $cm^{-1}$ )	Pos T ( $cm^{-1}$ )	I(T)/I(G)
633	1554	294	1514	-	-
488	1579	267	1557	-	-
325	1620	224	1611	1077	0,19

Tableau III-7 : paramètres de déconvolution des spectres Raman des films de ns-DLC dopés.

Pour une excitation UV, la bande G reste positionnée au dessus de la limite des 1600  $cm^{-1}$  et indique donc que les chaînes oléfiniques sont encore présentes dans le DLC dopé. La position de la bande G en fonction de la longueur d'onde d'excitation est reportée sur la

Figure III-45. Tan *et al.* ont aussi observé un décalage de la bande G des DLC dopés déposés par FCVA [142]. La Figure III-45 présente l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

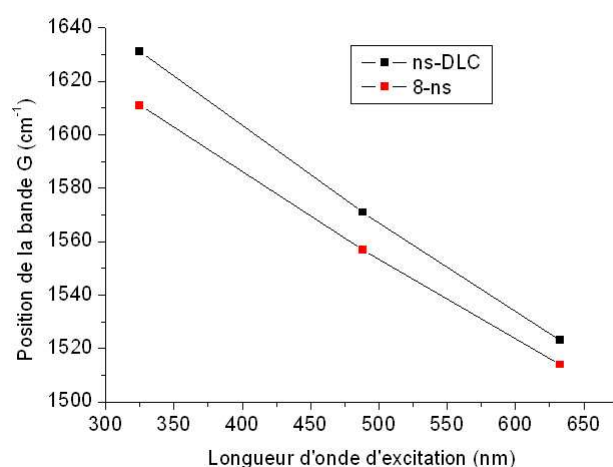


Figure III-45 : position de la bande G en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

La dispersion de la bande G étant moins importante dans le cas du ns-DLC dopé, on peut s'attendre à ce que le taux de liaisons hybridées  $sp^3$  soit légèrement moins élevé que dans le ns-DLC non dopé (cf. Figure III-38). De même, le ns-DLC dopé est plus ordonné que le ns-DLC pur. La Figure III-46 présente l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

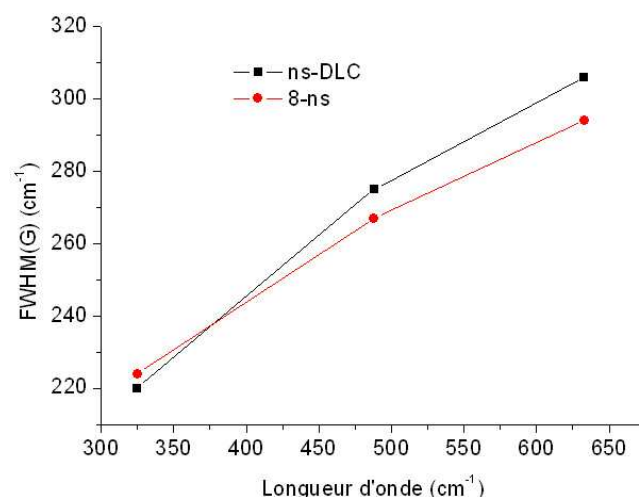


Figure III-46 : largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

La largeur à mi-hauteur de la bande G (FWHM) diminue légèrement avec le dopage. FWHM(G) est principalement représentatif de la distorsion des liaisons dans le DLC. Cette baisse de FWHM(G) montre donc que les liaisons sont un peu moins distordues dans le DLC dopé. Un léger rétrécissement de la largeur à mi hauteur a également été observé par Tan *et al.* [189].

### **III.2.3.5 Bilan de la caractérisation par spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman multi longueurs d'ondes a permis de montrer que les films de DLC élaborés par PLD ns et fs possèdent deux structures différentes.

Le fs-DLC est composé de cycles et de chaînes désordonnées. La taille des agrégats  $sp^2$  est estimée à environ 1 nm. Son désordre structural et topologique est toutefois moins important que celui du ns-DLC. Cela est cohérent avec les valeurs de contraintes qui sont moins importantes dans les films de fs-DLC que dans les films de ns-DLC. Les liaisons hybridées  $sp^3$  n'ont pas été directement détectées sur les spectres Raman mais on présume qu'elles sont bien présentes au vu des propriétés et des mesures précédemment effectuées sur ce type de couche [95].

La phase  $sp^2$  du film de ns-DLC est composée principalement de chaînes désordonnées. Toutes les indications données par les spectres tendent à montrer que ce DLC est globalement plus désordonné que le fs-DLC. Les liaisons sont notamment plus distordues, ce qui pourrait être à l'origine des fortes contraintes mesurées sur ce type de couche. Les spectres Raman sont typiques de ceux d'un ta-C à fort taux de liaisons hybridées  $sp^3$ . Celui-ci est estimé à environ 80 %.

L'incorporation de bore dans les films de DLC modifie légèrement leur structure. Cela provoque une « graphitisation » et par conséquent une diminution du taux de liaisons hybridées  $sp^3$ .

### III.2.4 Etude par spectroscopie des photo électrons X

Des couches de bore pur et de DLC dopé à 8% élaborées par PLD fs et ns ont été analysées par XPS. Le but principal est de confirmer ou d'infirmer la présence de liaisons BC, détectées par les mesures EELS, dans les couches de DLC dopés. Les films possédant une majorité de carbone, les liaisons carbure sont peu visibles sur le pic C1s. La détermination des liaisons chimiques s'est donc effectuée avec le pic B1s.

#### III.2.4.1 Méthode de déconvolution

Le pic du bore pur déposé par PLD fs a servi de référence pour les déconvolutions. Celles-ci ont été effectuées avec le logiciel Thermo Advantage V4.22. Le fond continu retiré est de type Shirley [190]. Les positions des éventuelles composantes sont calculées en mettant une contrainte sur les largeurs à mi-hauteur. Ensuite, les largeurs à mi-hauteur sont calculées en mettant une contrainte sur les positions trouvées précédemment. La composante du bore pur est incluse dans toutes les déconvolutions en fixant sa largeur à mi hauteur et sa position. Les déconvolutions du bore et du carbone ont été effectuées sans et avec asymétrie. Pour s'adapter à l'asymétrie des pics, une queue est ajoutée. En effet, la plupart des pics en XPS présentent des queues dirigées vers les hautes énergies de liaison.

#### III.2.4.2 Etude des couches de bore pur

Afin de pouvoir comparer l'environnement chimique du bore dans les différents films, une couche de bore pur déposée par PLD fs a d'abord été analysée. Le spectre général d'une couche de fs-B, présenté sur la Figure III-47, indique la présence d'oxygène et de carbone à la surface, même après abrasion ionique. Les couches sont élaborées sous un vide de  $10^{-6}$  mbar pouvant conduire à une pollution de vapeur d'eau. Les traces de vapeur d'eau dans l'enceinte sont donc sûrement à l'origine de la présence d'oxygène dans les films de bore pur.

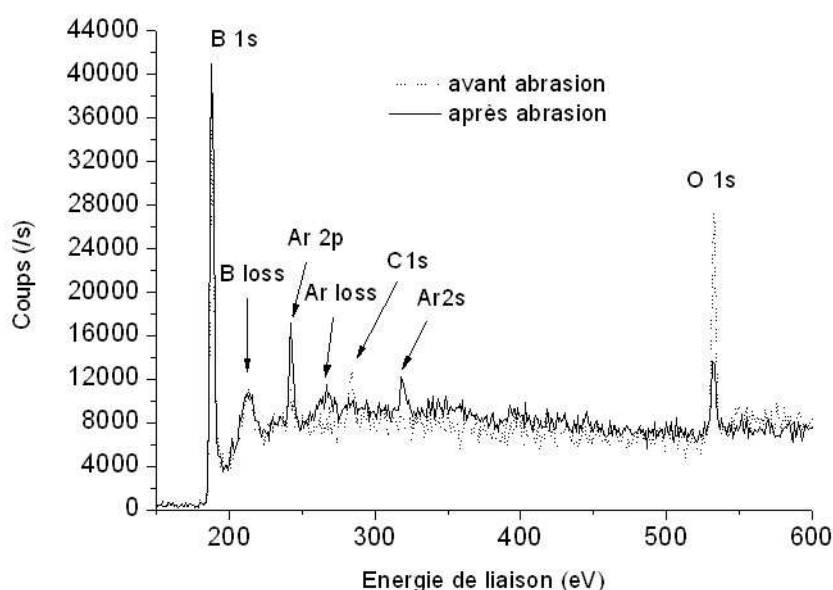


Figure III-47 : spectre général du bore pur déposé par PLD fs avant et après abrasion ionique (argon).

Afin d'identifier les oxydes présents, une analyse du pic O 1s a été effectuée. Les spectres avant et après abrasion sont présentés sur la Figure III-48. Afin de pouvoir les comparer, les spectres normalisés sont également présentés.

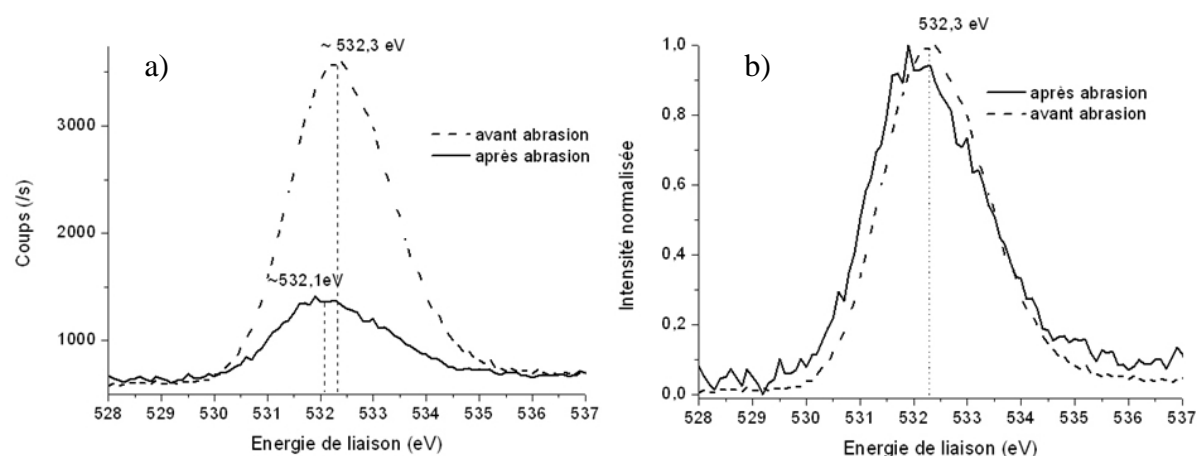


Figure III-48 : spectre XPS de la couche de fs-B centré sur le pic O 1s avant et après abrasion ionique (argon) sans (a) et avec normalisation (b).

L'abrasion a permis d'éliminer une bonne partie de l'oxygène. Le pic O1s est asymétrique et suggère donc la présence d'au moins deux composés différents. Les spectres normalisés montrent que la nature et la proportion des composés présents est identique avant et après abrasion. La Figure III-49 montre le spectre après abrasion déconvolué en deux composantes.

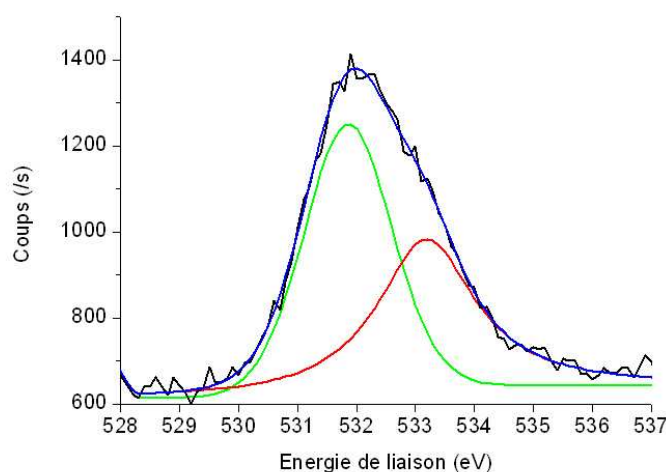


Figure III-49 : déconvolution du pic O1s réalisé après abrasion.

Deux composantes suffisent pour s'adapter à la courbe expérimentale. Les caractéristiques des composantes et leurs attributions sont présentées sur le Tableau III-8.

Composante	Position (eV)	FWHM (eV)	Attribution
1	531,85	1,82	C=O
2	533,18	1,97	COH/BO

Tableau III-8 : caractéristiques et attributions des composantes du pic O1s.

La première composante située vers 531,85 eV peut être attribuée à la liaison C=O [191,192]. La seconde peut être attribuée à différentes liaisons telles que C-OH ou BO. Les spectres centrés sur le pic B1s du bore pur sont présentés sur la Figure III-50. Deux méthodes de déconvolution ont été testées.

Avec un pic symétrique, il faut deux composantes pour s'adapter à la courbe expérimentale. Avec queue, il suffit d'une seule composante pour s'adapter au pic B1s après abrasion. Les caractéristiques de ces composantes, présentées sur le Tableau III-9, ont servi de référence pour les déconvolutions des pics B1s des composés étudiés par la suite. Le pic B1s ne présente pas de composante liée à l'oxyde de bore  $B_2O_3$  située vers 193 eV [192]. La deuxième composante située à 189,52 eV peut être attribuée à du bore partiellement oxydé [192].

Déconvolution	Position (eV)	Décalage/BB (eV)	FWHM (eV)	Attribution
avec queue	187,68	-	1,68	BB
sans queue	187,78	-	1,79	BB
	189,52	1,74	2,04	B <sub>x</sub> O

Tableau III-9 : caractéristiques du pic B1s choisi comme référence.

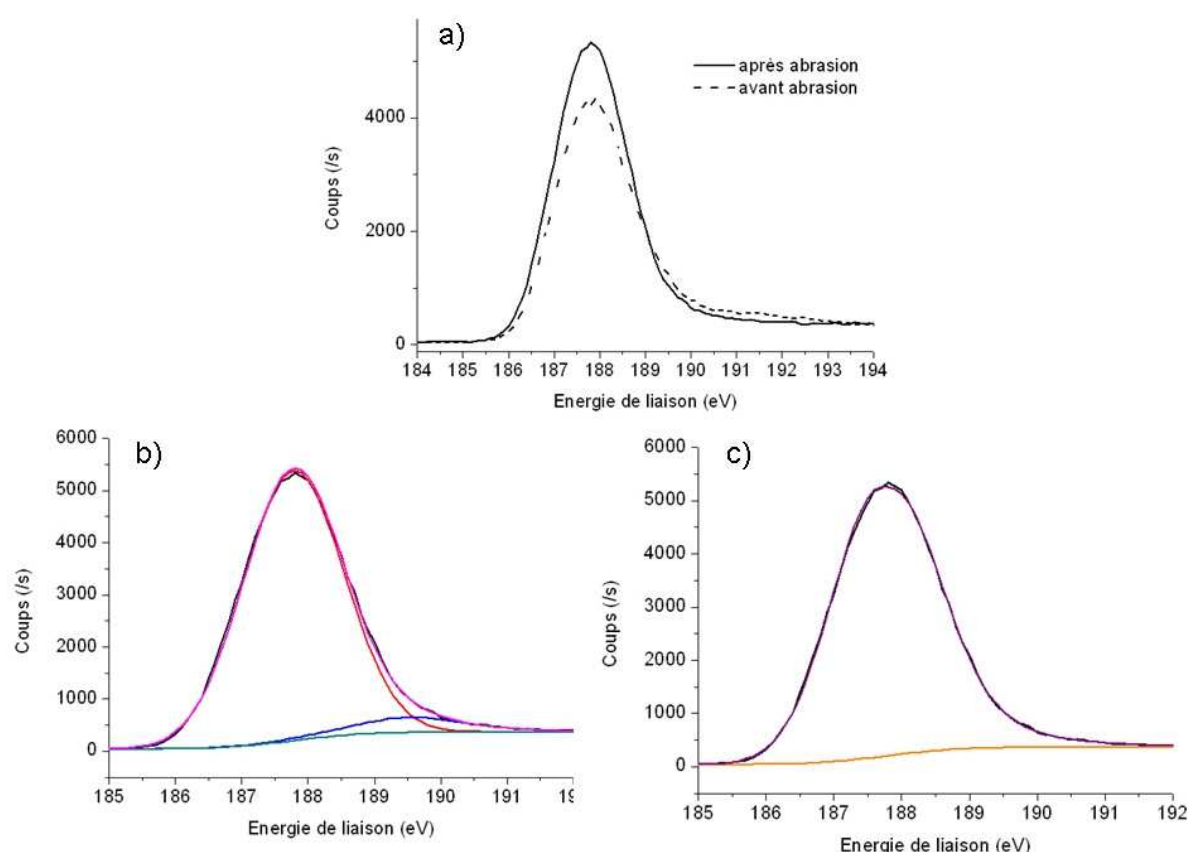
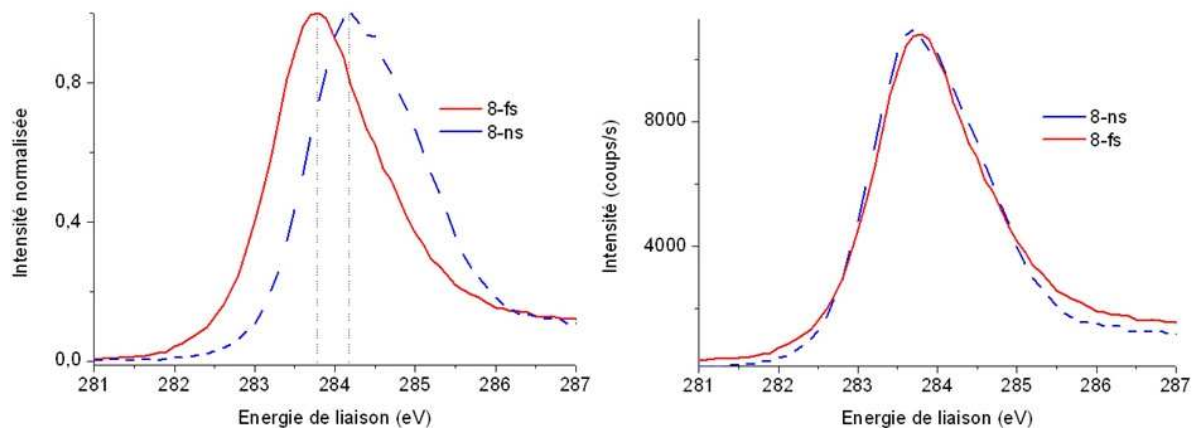


Figure III-50 : a) pic B1s d'une couche de bore pur déposé par PLD fs avant et après abrasion ionique. b) Déconvolution en 2 composantes du pic B1s après abrasion (sans queue). c) Déconvolution en 1 composante (avec queue).

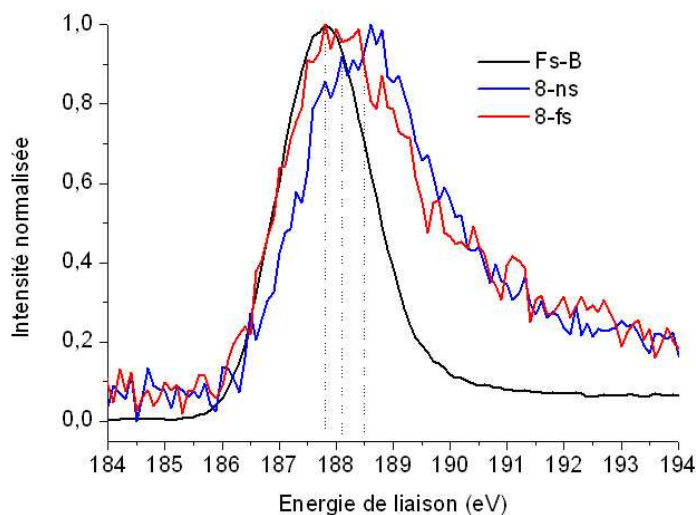
### III.2.4.3 Etude des couches de DLC dopés

La Figure III-51 présente les pics C1s des deux échantillons de DLC dopés élaborés par PLD fs et ns.



**Figure III-51 : pics C1s des échantillons de ns-DLC et fs-DLC dopés. Le spectre de gauche est présenté avec son intensité normalisée afin de permettre la comparaison. A droite, les spectres sont présentés volontairement superposés pour être comparés.**

Les courbes sont décalées d'environ 0,5 eV. Cela est peut-être causé par un effet de charge étant donné que les deux couches de DLC dopées présentent des conductivités très différentes (cf. étude de résistivité dans le chapitre 4). On observe cependant que les courbes des pic B1s présentées sur la Figure III-52 ne présentent pas le même décalage. Si le décalage est dû aux effets de charge, il doit être de même amplitude pour tous les pics du spectre. Ce décalage en énergie peut donc être causé par un environnement chimique différent.



**Figure III-52 : pics B1s des couches de fs-B, 8-fs et 8-ns. Les spectres ont été normalisés afin de permettre la comparaison.**

Les pics B1s dans les DLC dopés sont clairement plus larges que dans le bore pur. Le bore contenu dans le DLC se situe donc au moins dans deux environnements chimiques différents.



### III.2.4.3.1 Liaisons du bore dans le ns-DLC dopé

La Figure III-53 présente les déconvolutions du pic B1s du ns-DLC dopé. Les caractéristiques des composantes et leurs attributions sont résumées dans le Tableau III-10.

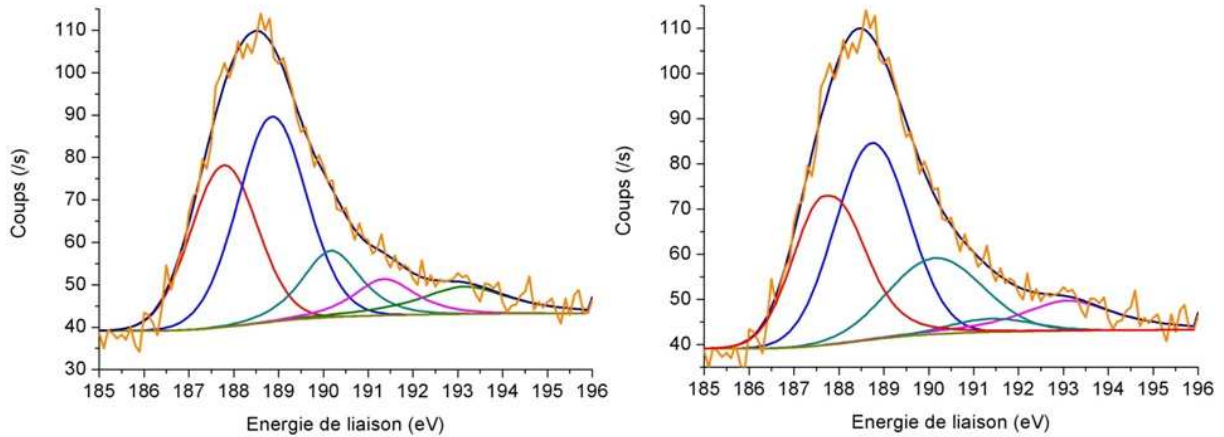


Figure III-53 : déconvolutions du pic B1s selon deux méthodes : sans queue à gauche, avec queue à droite.

Quelle que soit la référence du pic B1s adoptée, le spectre présente une composante d'amplitude plus importante décalée d'environ 1 eV par rapport à la composante du bore pur. Selon les références bibliographiques, la composante du carbure de bore est décalée de 0,5 [193,194] à 2 eV [195,196] par rapport à la composante du bore pur. Le décalage trouvé est du même ordre de grandeur que celui rapporté par Lee *et al.* [197]. Les autres composés à base de bore ayant une présence possible à la surface sont davantage décalés vers les hautes énergies. La deuxième composante est donc associée au carbure de bore.

La troisième composante est décalée d'environ 2,4 eV par rapport au bore pur. Cette valeur est proche de celle trouvée par Ennaceur *et al.* qui l'ont associée au composé BO [193]. La quatrième composante est décalée d'environ 3,7 eV par rapport au bore pur. Ce décalage est proche de celui trouvé par Ennaceur *et al.* qui l'ont associé à du bore lié à deux atomes d'oxygène. Il est possible qu'il y ait également des composés mixtes tels que le BC<sub>2</sub>O [198].

La dernière composante est décalée d'environ 5,4 eV par rapport au bore pur. Ce décalage est proche de ceux trouvés par Ennaceur *et al.* et Xu *et al.* qui l'associent à l'oxyde de bore B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [192].

	Composante	Position (eV)	Décalage/BB (eV)	FWHM (eV)	Attribution
Référence avec queue	1	187,68	0	1,68	BB
	2	188,74	1,06	1,94	BC
	3	190,14	2,46	2,48	BO
	4	191,4	3,72	2,17	OBO/BC <sub>2</sub> O
	5	193,1	5,42	2,5	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Référence sans queue	1	187,78	0	1,79	BB
	2	188,86	1,08	1,87	BC
	3	190,17	2,39	1,58	BO
	4	191,36	3,58	2,45	OBO/BC <sub>2</sub> O
	5	193,16	5,38	1,66	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Tableau III-10 : caractéristiques des composantes et attributions associées.

### III.2.4.3.2 Liaisons du bore dans le fs-DLC dopé

La Figure III-54 présente les déconvolutions du pic B1s du fs-DLC dopé. Les caractéristiques des composantes et leurs attributions sont rassemblées dans le Tableau III-11.

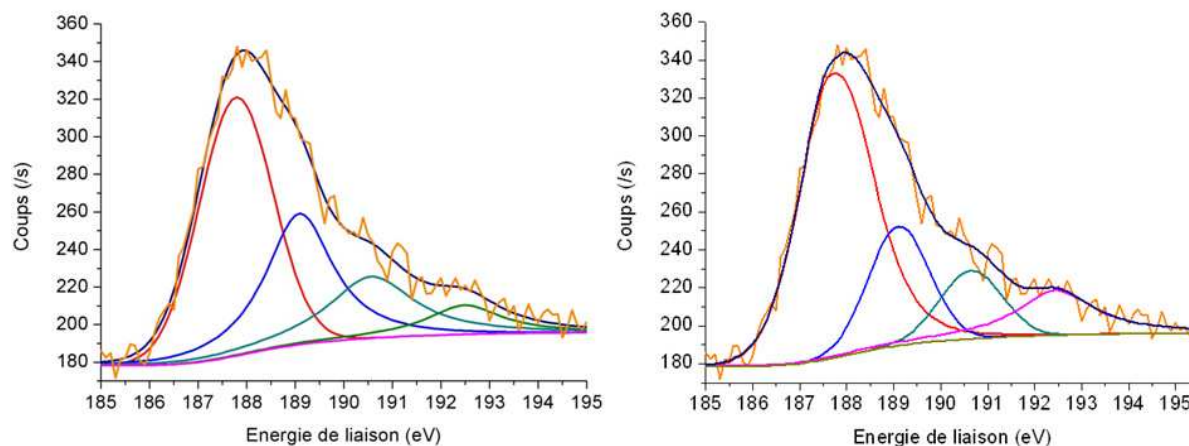


Figure III-54 : déconvolutions du pic B1s selon deux méthodes : sans queue à gauche, avec queue à droite.

Quatre composantes de largeur raisonnable suffisent pour s'adapter à la courbe expérimentale. Contrairement au spectre de l'échantillon de ns-DLC, la composante du bore pur est la plus importante. La seconde composante est décalée d'environ 1,4 eV et est associée au carbure de bore.

La troisième composante se situe entre 3 et 2,8 eV selon la référence. Ce décalage est proche du décalage mesuré par Ennaceur *et al.* et est attribué au composé  $\text{BO}_2$  [193].

La dernière se situe à 4,7 eV du bore pur. Ce décalage est inférieur à celui mesuré sur l'oxyde de bore  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Cette composante est donc associée à un état moins oxydé du bore noté  $\text{BO}_x$ .

	Composante	Position (eV)	Décalage/BB	FWHM (eV)	Attribution
Référence avec queue	1	187,68	0	1,68	BB
	2	189,1	1,42	1,54	BC
	3	190,64	2,96	1,58	OBO
	4	192,45	4,77	2	$\text{BO}_x$
Référence sans queue	1	187,78	0	1,79	BB
	2	189,08	1,3	1,65	BC
	3	190,56	2,78	2,11	OBO
	4	192,48	4,7	1,85	$\text{BO}_x$

Tableau III-11 : caractéristiques des composantes et attributions associées.

#### III.2.4.4 Bilan de la caractérisation XPS

Les déconvolutions mettent en évidence au moins quatre liaisons différentes du bore lorsqu'il est inclus dans le DLC. Il semble n'y en avoir qu'une ou deux dans le cas du bore pur. Le bore pourrait, selon les références, se lier à des atomes d'oxygène et de carbone pour former des carbures, des oxydes ou des composés mixtes. Les déconvolutions révèlent également une quantité plus importante de liaisons CB dans le ns-DLC dopé. Cela est en cohérence avec la nanostructure des films. Le bore sous forme de nanoparticules dans le fs-DLC forme peu de liaisons CB car peu d'atomes de bore sont en contact direct avec le carbone. Dans le cas du ns-DLC dopé, le bore forme un film continu et les liaisons entre les atomes de bore et de carbone sont donc privilégiées. De plus, les mécanismes de

subplantation permettent aux atomes incidents de pénétrer les premiers nanomètres de la couche. Dans le cas du ns-DLC dopé, cela permet aux atomes de carbone de se répartir dans le mince film de bore intermédiaire formé lors de la séquence d'ablation. Dans le cas du fs-DLC dopé, une grande partie des atomes de bore dans les nanoparticules est isolée du carbone. La subplantation permettrait de pénétrer seulement l'enveloppe de la nanoparticule. Une grande partie des atomes ne peut donc pas former de liaisons CB.

### III.2.5 Etude par microscopie électronique à transmission haute résolution

Les films de bore sont constitués de nanoparticules de différentes tailles mais on ne connaît pas leur structure. Afin de la connaître, des films de bore pur déposés par PLD ns et fs ont été observés par HRTEM.

#### III.2.5.1 Bore déposé par PLD fs

Un mince film de bore pur de 40 nm d'épaisseur a été analysé par HRTEM. Comme le montre la Figure III-55, les particules de bore constituant le film sont soit amorphes soit cristallines.

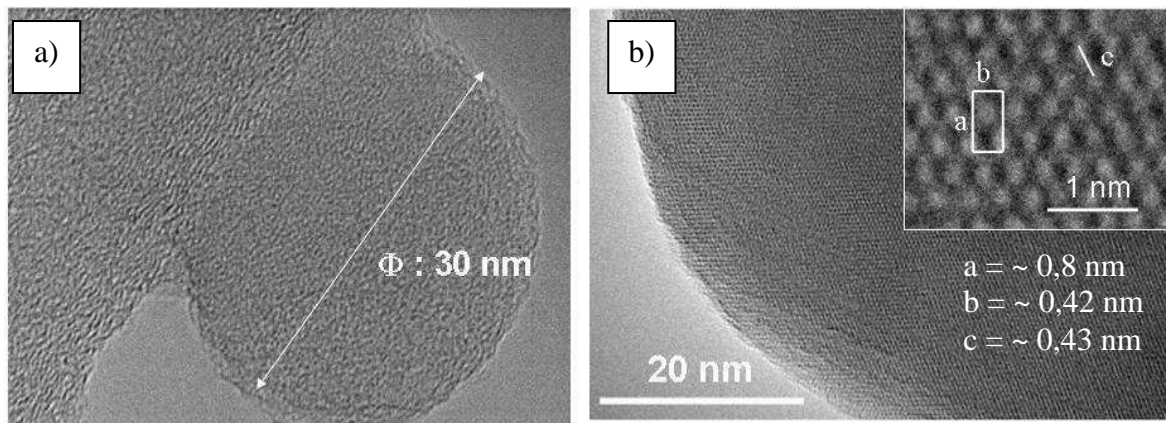


Figure III-55 : images HRTEM d'une particule de bore amorphe (a) et d'une particule cristalline (b).

Le zoom sur l'image HRTEM de la particule cristalline montre une structure proche de celle observée par Wang *et al.* [199] sur des nanofils de bore élaborés par ablation laser. Ils ont associé cette structure à une phase tétragonale du bore. Le Tableau III-12 montre les distances inter atomiques mesurées en comparaison avec les distances inter réticulaires et les plans associés donnés par la littérature. Seules les données les plus proches de nos mesures sont incluses.

d mesurée (nm)	$\beta$ -R (Geist [201])		$\beta$ -R (Callmer [24], Hoard [202])		$\beta$ -T (Vlasse [26])	
	d (nm)	hkl	d (nm)	hkl	d (nm)	hkl
0,80	0,79678	111	0,79381	003	0,82461	101
0,42	0,42686	221	0,42542	015	0,42816	103

Tableau III-12 : distances inter réticulaires mesurées en comparaison avec les distances et indices de Miller des phases  $\beta$ -R et  $\beta$ -T données par la littérature.

Les distances mesurées sont plus proches d'une structure  $\beta$ -R que  $\beta$ -T. Les écarts sont cependant faibles, ce qui rend l'interprétation délicate.

### III.2.5.2 Bore déposé par PLD ns

Un mince film de bore pur d'épaisseur 30 nm élaboré par PLD ns a été analysé par HRTEM. Des particules de tailles et de structures diverses ont été observées. La Figure III-56 présente une nanoparticule de bore amorphe.

Des particules cristallines de différentes tailles ont également été observées. La Figure III-57 montre une nanoparticule cristalline d'une centaine de nanomètres de diamètre tandis que la Figure III-58 montre des zones cristallines de quelques nanomètres de diamètre. Leur nature cristalline est clairement visible par la présence de franges de réseau. Ce genre de nanocristallites n'a pas été observé dans les films de fs-B. Ces cristallites sont situées sur le support de carbone amorphe. On ne peut donc préciser si ce sont des parties cristallines d'une particule de bore amorphe ou si ce sont des nanoparticules isolées.

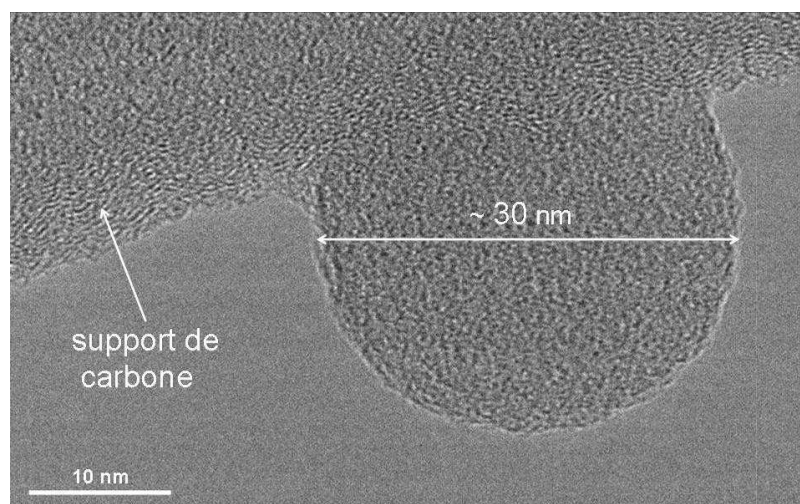


Figure III-56 : image HRTEM d'une particule de bore amorphe accolée au support de carbone.

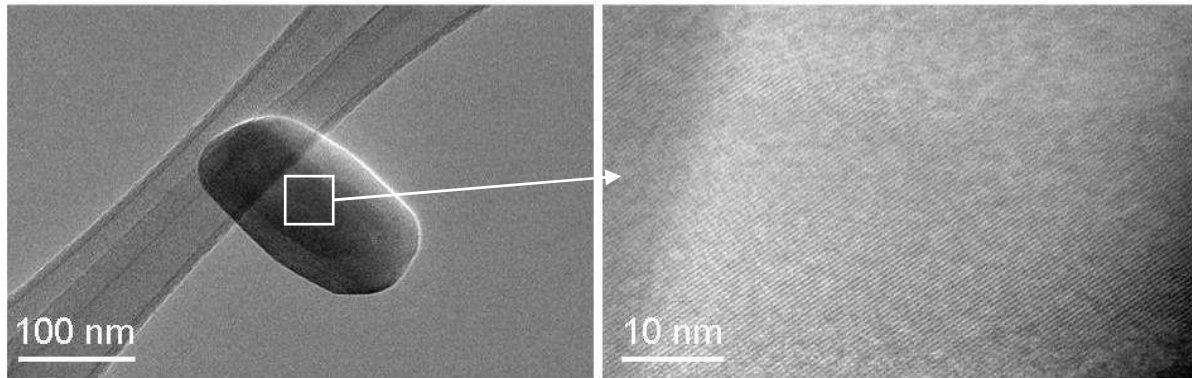


Figure III-57 : images HRTEM d'une particule de bore cristalline accolée au support de carbone.

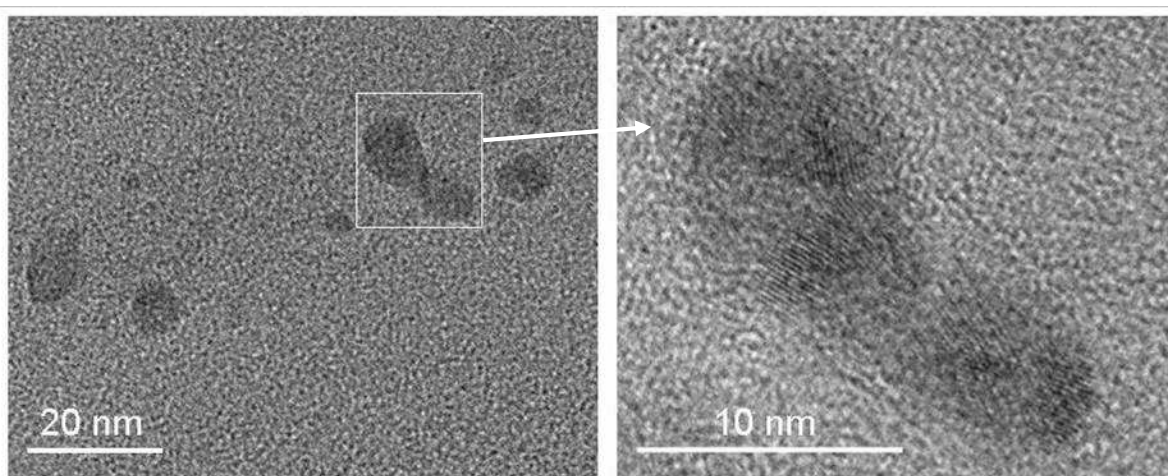


Figure III-58 : image HRTEM de nanocristallites. La zone encadrée sur l'image de gauche est représentée sur l'image de droite.

Une particule cristalline d'environ 400 nm de diamètre a été observée et est présentée sur la Figure III-59. Sa nature cristalline est mise en évidence par la présence des colonnes atomiques. La transparence de la particule suggère une faible épaisseur. Au vu de sa taille, de sa forme et de sa faible épaisseur, il est possible que cette particule soit un fragment de film de bore. Le support de carbone étant discontinu, le film s'est sûrement morcelé. Si cette particule constitue bien un fragment du film de bore, cela implique que la croissance du film de ns-B est cristalline. Ce mode de croissance est cohérent avec la très faible vitesse de dépôt du bore, les atomes ayant le temps de s'organiser à la surface du film.

La nanostructure de cette particule ressemble à celle observée par Ni *et al.* [200] sur des nanofils de bore. Ils ont trouvé une distance inter réticulaire de 0,82 nm et l'ont attribué à la distance entre les plans (111). Cette attribution est en cohérence avec les mesures de Geist *et al.* [201] effectuées sur du bore ayant une structure  $\beta$ -R. Les distances mesurées sont proches des distances inter réticulaires de la structure  $\beta$ -R et  $\beta$ -T. Les plans correspondants sont précisés dans le Tableau III-13. Seules les données les plus proches de nos mesures sont incluses.

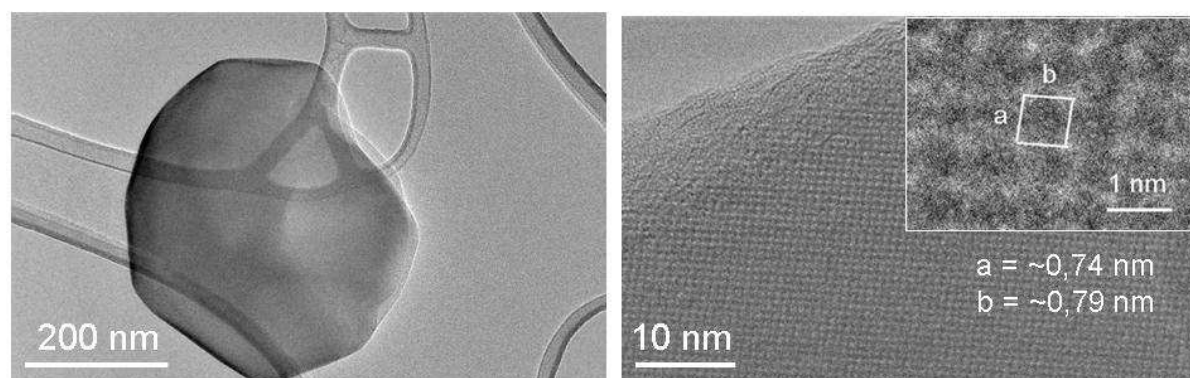


Figure III-59 : images HRTEM d'une particule de bore cristalline.

d mesurée (nm)	$\beta$ -R (Geist [201])		$\beta$ -R (Callmer [24], Hoard [202])		$\beta$ -T (Vlasse [26])	
	d (nm)	hkl	d (nm)	hkl	d (nm)	hkl
0,74	0,74273	110	0,74076	012	0,71701	101
0,79	0,79678	111	0,79381	003	0,82461	110

Tableau III-13 : distances inter réticulaires mesurées en comparaison avec les distances et indices de Miller des phases  $\beta$ -R et  $\beta$ -T données par la littérature.

Les observations HRTEM ont montré que les films de bore pur déposés par PLD fs et ns contiennent des nanoparticules cristallines et amorphes. Le film de ns-B se différencie par la présence de nanocristallites de quelques nanomètres de diamètre. De plus, l'observation d'une large particule cristalline de faible épaisseur indique une structure globalement cristalline. D'après ce résultat, les films de ns-B seraient donc constitués d'une matrice de bore ordonnée contenant des nanoparticules amorphes et cristallines. Les structures cristallines observées sont proches de la phase  $\beta$ -R.

Des analyses GIXRD ont également été effectuées pour déterminer avec exactitude la structure des films de bore mais elles n'ont rien révélé de cristallin. Il est possible que la proportion de la phase cristalline soit trop faible pour être détectée par GIXRD ou que les films analysés soient trop minces.

### III.3 Conclusion

Les films de DLC élaborés par PLD ns et fs possèdent des structures distinctes. Les différentes techniques de caractérisation ont montré que les films de ns-DLC sont plus riches en liaisons hybridées  $sp^3$  et davantage désordonnés que les films de fs-DLC. La spectroscopie Raman et les mesures de plasmon convergent vers un taux de sites  $sp^3$  d'environ 80% pour l'échantillon de ns-DLC. D'après ces mêmes mesures, le taux d'hybridation  $sp^3$  de l'échantillon de fs-DLC s'élève à environ 50 %. La phase  $sp^2$  n'est pas organisée de la même manière. Dans le fs-DLC, la spectroscopie Raman met en évidence la présence de nano agrégats graphitiques, tandis que le film de ns-DLC n'en contient pas ou très peu. La phase  $sp^2$  y est principalement organisée en chaînes. De plus, les couches de DLC ne présentent pas la même microstructure. En effet, d'après les observations EFTEM, le film de fs-DLC est plus homogène en épaisseur que celui de ns-DLC. Ce dernier présente à l'extrême surface une surcouche de caractère graphitique dont la présence peut s'expliquer par le phénomène de subplantation. La présence de cette surcouche met en évidence une différence de mécanisme de croissance entre les deux procédés de dépôt.

La PLD fs et ns produit des nanoparticules de bore cristallines et amorphes. Cependant, les films de bore déposés par PLD ns en possèdent très peu et sont relativement peu rugueux. A l'inverse, les films élaborés par PLD fs contiennent une grande proportion de nanoparticules, ce qui est typique de ce procédé.

L'incorporation de bore dans les films de DLC affecte légèrement leur structure. Les films dopés contiennent un peu moins de liaisons hybridées  $sp^3$  et davantage de nano agrégats graphitiques. Cette graphitisation pourrait être causée par la dissipation d'énergie des particules de bore durant le dépôt. Les nanoparticules de bore arrivent sur la surface du film avec une énergie cinétique importante et peuvent par conséquent modifier la structure du DLC lors de l'impact. De plus, d'après les analyses XPS, les films dopés contiennent également un peu de carbure de bore. Cette analyse suggère également une plus forte proportion de carbure de bore que de bore pur dans les films de ns-DLC dopés. Le bore n'y étant pas en majorité sous forme de particules, les atomes peuvent davantage se disperser dans la matrice de carbone durant le dépôt et, par conséquent, former plus de liaisons BC. De plus, la majorité des atomes de bore étant en surface, ils sont davantage exposés au flux d'espèces carbonées. L'effet de l'incorporation de bore sur les propriétés électriques et mécaniques est abordé au prochain chapitre.

Une confrontation de techniques d'analyse poussées à leurs limites aura été nécessaire pour connaître précisément la nanostructure des films et mettre en évidence l'effet de l'incorporation du bore et du type de laser employé.

## **Chapitre 4 : Propriétés fonctionnelles des couches**





Les DLC ont été très étudiés pour leurs propriétés mécaniques et tribologiques mais on connaît encore mal leurs propriétés électroniques qui varient beaucoup selon le procédé d'élaboration employé. Le chapitre 3 a mis en évidence la différence de structure entre les films de fs-DLC et ns-DLC. On s'attend donc à ce qu'ils présentent des propriétés différentes. De plus, l'incorporation de bore est susceptible de les modifier. Le but est d'identifier les potentialités d'utilisation des films dopés au bore dans les capteurs. On s'attachera en particulier à évaluer la sensibilité des films de DLC purs et dopés pour la thermométrie, domaine qui requiert des capteurs de plus en plus performants. L'utilisation éventuelle de DLC dans de futurs capteurs exige également une bonne connaissance de leur comportement mécanique. C'est pourquoi des tests de nanoindentation permettant l'estimation de la dureté et du module d'élasticité ont été effectués. Le comportement des films lors d'essais de frottement a également été étudié afin de savoir si le bore modifie leurs propriétés tribologiques. De plus, la mesure simultanée de la résistance de contact pendant l'usure permettra d'étudier la potentialité des films en tant que capteur d'usure.

## IV.1 Caractérisations électriques

### IV.1.1 Résistivité

La connaissance de la variation de résistivité en fonction de la température permet de remonter au modèle de conduction. De plus, cela permet de définir la sensibilité en température des films de DLC testés et ainsi d'évaluer leur intérêt en tant que thermomètre. La résistivité de films de DLC purs et dopés élaborés par PLD fs et ns a donc été mesurée en fonction de la température. La variation de la résistivité de ces films en fonction de la température est représentée sur la Figure IV-1. Les résistivités des films à une température de 300 K sont indiquées dans le Tableau IV-1

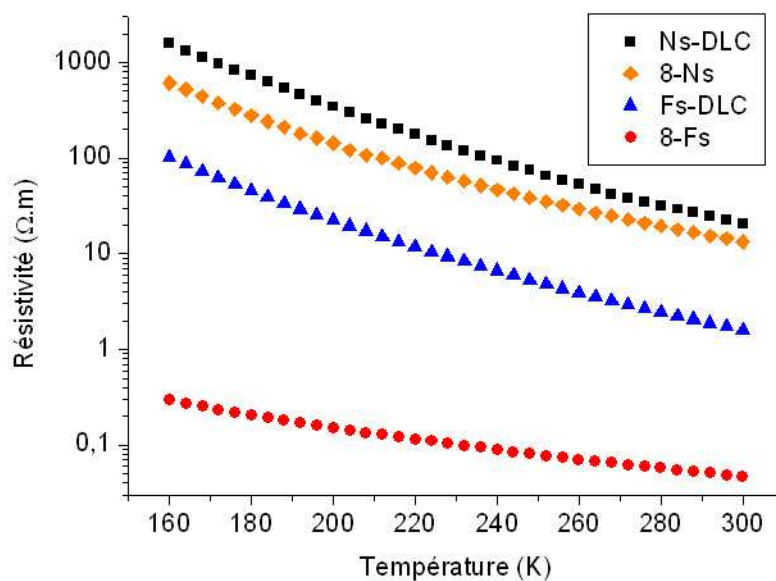


Figure IV-1 : variation de la résistivité électrique en fonction de la température des films de DLC purs et dopés.

	Fs-DLC	8-Fs	Ns-DLC	8-Ns
$\rho$ (300 K) ( $\Omega.m$ )	1,58	4,61E-02	20,7	13,3

Tableau IV-1 : résistivité des films de DLC purs et dopés pour une température de 300 K.

Le film de ns-DLC pur présente une résistivité électrique bien supérieure à celle du fs-DLC pur. Cela peut s'expliquer par l'importante différence structurale entre ces deux échantillons. En effet, le ns-DLC contient un taux de liaisons hybridées  $sp^3$  bien supérieur à celui du fs-DLC. La différence de conductivité est également corrélée à l'organisation des agrégats  $sp^2$  dans le film [161]. La caractérisation Raman a montré que les films de fs-DLC et ns-DLC étaient différents à ces deux niveaux.

Quels que soient le dopage et le procédé de dépôt, on observe une augmentation de la résistivité lorsque la température diminue. Les quatre échantillons présentent une transition métal isolant, comme nous le verrons dans le paragraphe IV.1.3.

L'incorporation de bore dans le film diminue sa résistivité. Cependant, à dopage égal, la diminution de résistivité est plus importante dans le cas du fs-DLC. Cette différence peut être due à une graphitisation causée par le bombardement du film par les nombreuses nanoparticules de bore. Ce bombardement est moins intense dans le cas de la PLD ns car les particules sont moins nombreuses. La présence de liaisons C-B est également susceptible de jouer un rôle dans la modification de la conduction électrique.

L'incorporation de bore dans les films influence leur conductivité. On ne connaît pas la concentration seuil à partir de laquelle le dopage est effectif. Afin d'accéder à l'évolution de la conductivité pour différentes concentrations de bore, des mesures sur des échantillons comportant des dopages intermédiaires ont été réalisées. L'évolution de la résistivité en fonction du dopage, à deux valeurs de température choisies à 160 K et 300 K, est représentée sur la Figure IV-2.

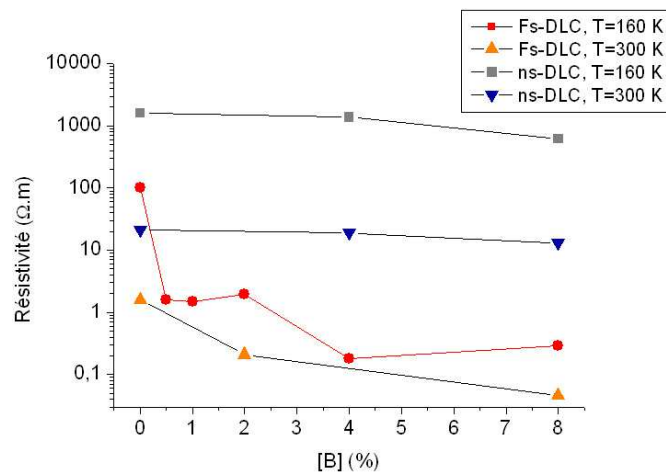


Figure IV-2 : variations de la résistivité des films de DLC élaborés par PLD fs et ns en fonction de la concentration en bore en épaisseur et mesurées à 160 et 300 K.

Dans le cas du fs-DLC dopé, l'évolution de la résistivité à 160 K indique clairement qu'une faible concentration de bore suffit à diminuer la résistivité d'environ deux décades. A 300 K, le changement est moins brutal. Dans le cas du ns-DLC, l'évolution de la résistivité avec le dopage est plus linéaire. L'incorporation de bore dans le DLC par PLD ns semble avoir peu d'effet par rapport à la PLD fs.

Le dopage semble modifier la sensibilité en température du fs-DLC. Dès les faibles concentrations en bore, l'écart de résistivité entre 160 K et 300 K s'amointrit. Le ns-DLC

présente un comportement très différent puisque l'écart de résistivité varie peu en fonction de la concentration.

L'effet du dopage sur les films de DLC est différent de ce qu'ont rapporté Tian *et al.* [133] (cf. Figure IV-3). Ils ont en effet mesuré une augmentation de la résistivité, après une brève diminution, lorsque la concentration de bore augmente. On peut attribuer cette différence au procédé de dopage employé. Tian *et al.* ont en effet employé des cibles constituées d'un mélange de carbone et de bore, ce qui conduit sûrement à une structure différente et donc à un comportement différent. D'après Tian *et al.*, l'augmentation de résistance est due à une augmentation du taux de sites  $sp^3$  et à la création de défauts.

A l'inverse, les mesures sont cohérentes avec les données de Kleinsorge *et al.* [128] acquises pour des films élaborés par FCVA. Il a en effet observé une chute spectaculaire de résistivité de cinq ordres de grandeurs pour une concentration en bore de 8% (cf. Figure IV-3).

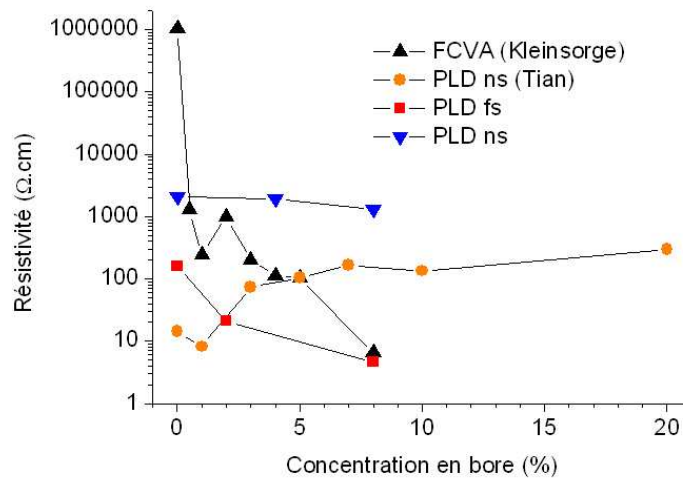


Figure IV-3 : évolution de la résistivité en fonction de la concentration en épaisseur de bore (atomique pour les données de la littérature) pour différents films de DLC (d'après les données de Tian [133] et Kleinsorge [128]).

#### IV.1.2 Coefficient de résistance en température

L'importante variation de résistance montrée par les films de DLC peut être quantifiée en calculant le coefficient de résistance en température  $\alpha$  (« temperature coefficient of resistance ») :

$$\alpha = -\frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} \quad \text{Équation IV-1}$$

Plus la résistance varie lorsque la température varie, plus  $\alpha$  est grand.  $\alpha$  permet donc de mesurer la sensibilité du matériau en tant que thermomètre résistif. La variation de ce coefficient en fonction de la température est représentée sur la Figure IV-4. Les données du niobium fortement dopé à l'azote [203], un matériau utilisé et mis au point à l'institut Néel, ont été ajoutées pour comparaison.

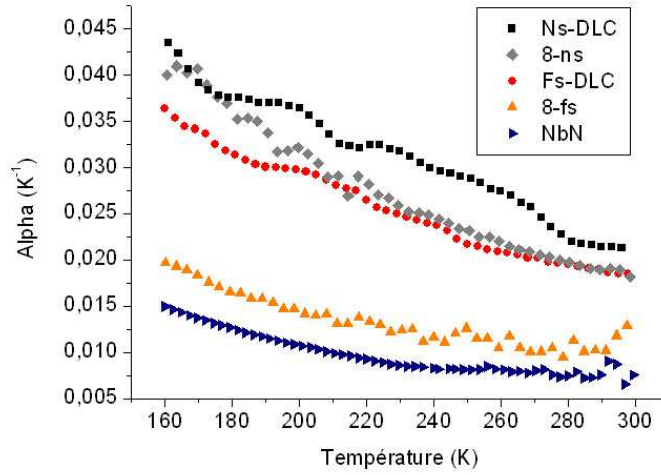


Figure IV-4 : variations du coefficient de résistance en température en fonction de la température pour les échantillons de DLC purs et dopés ainsi que pour du niobium dopé fortement à l'azote [203].

Les coefficients mesurés sont supérieurs à celui du NbN et l'écart augmente lorsque la température diminue. Le plus fort coefficient mesuré est donné par le ns-DLC qui est aussi l'échantillon le plus résistif. L'incorporation de bore diminue peu la valeur de  $\alpha$  dans le cas du ns-DLC. A l'inverse, elle diminue fortement dans le cas du fs-DLC.

Les valeurs élevées du coefficient alpha montrent que les DLC élaborés par PLD ns et fs sont de bons candidats pour la thermométrie résistive.

### IV.1.3 Modèle de conduction

Les mesures précédentes ont permis de mettre en évidence le comportement électrique des films en fonction de la température. Les films se distinguent par leur valeur de résistivité mais on ne connaît pas leur mode de conduction.

Le désordre dans un matériau amorphe provoque une perte de mobilité des porteurs de charge et crée des états localisés. La conduction par effet tunnel est possible entre ces états si ceux-ci sont suffisamment proches spatialement et énergiquement.

Le modèle s'adaptant le plus souvent aux carbones amorphes est la conduction par saut à portée variable (« variable range hopping ») [54,136,204]. Dans ce modèle, la variation de la résistance  $R$  en fonction de la température  $T$  obéit à la loi suivante [5,136]:

$$R(T) = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^x \quad \text{Équation IV-2}$$

avec  $R_0$  et  $T_0$  des paramètres dépendant de la densité d'états au niveau de Fermi  $g(\mu)$  et à la longueur de localisation des électrons  $\zeta$ .  $T_0$  est relié à ces paramètres de la manière suivante [136]:

$$k_B T_0 = \frac{\beta}{g(\mu)\zeta^3} \quad \text{Équation IV-3}$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $\beta$  une constante.

Le type de conduction dépend de la valeur de  $x$ . Celle-ci vaut généralement 0,25 pour les systèmes ayant une conduction de type VRH et décrits en trois dimensions (loi de Mott) [205].

Afin de vérifier si les films de DLC dopés et non dopés suivent la loi de Mott, le logarithme de la résistance en fonction de  $T^{-1/4}$  a été tracé et est présenté sur la Figure IV-5.

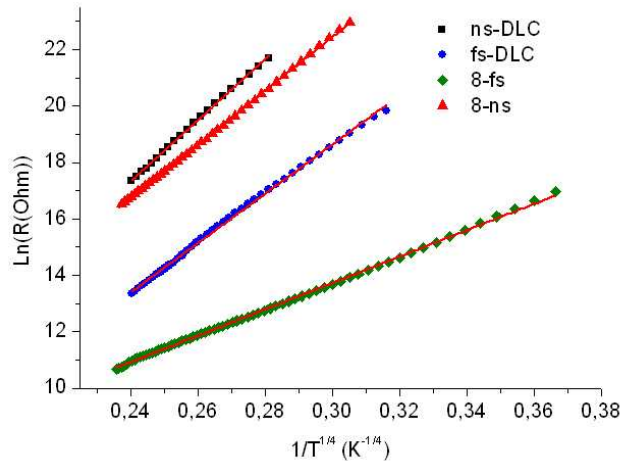


Figure IV-5 : variations du logarithme de la résistance en fonction de  $T^{-1/4}$ . Les lignes pleines représentent un fit linéaire des données.

Le logarithme de la résistance des échantillons testés présente une évolution linéaire en fonction de  $T^{-1/4}$ . Cela confirme un mécanisme de conduction basé sur des sauts entre états localisés situés près du niveau de Fermi. L'incorporation de bore ne semble pas changer le type de conduction. Cependant, les échantillons ne présentent pas la même pente. Celle-ci est directement reliée à  $T_0$ , la température de Mott, qui dépend de la densité d'états au niveau de Fermi et de la longueur de localisation des électrons. Le bore modifie donc la structure électronique des films de DLC.

#### IV.1.4 Conclusion

En modifiant le procédé de dépôt (laser et dopage), une large gamme de résistivité, s'étendant sur cinq décades, peut être obtenue. L'effet du dopage est différent selon le procédé utilisé. Dans le cas du fs-DLC, l'incorporation de bore, pour de faibles concentrations, affecte grandement la résistivité, ce qui n'est pas le cas du ns-DLC. Cette différence peut être attribuée à l'énergie et au flux des espèces incidentes lors du dopage. Selon le procédé employé, celui-ci se fait dans des conditions très différentes. Dans le cas de la PLD fs, de nombreuses nanoparticules sont générées. Le film de fs-DLC subit donc un bombardement intense lors de l'incorporation de bore, ce qui entraîne une « graphitisation ». Dans le cas du ns-DLC, très peu de nanoparticules sont obtenues. La fluence employée lors du dépôt de bore est faible, ce qui entraîne un flux de particules moins important que dans le cas de la PLD fs. Par conséquent, l'effet de « graphitisation » est réduit. Cependant, les spectroscopies EELS et Raman ont montré que la structure des films de DLC était modifiée quel que soit le procédé de dépôt. Il est possible que d'autres phénomènes entrent en jeu, tels que la présence de carbure de bore ou un effet dopant plus important dans le cas de la PLD fs. Quels que soient le procédé de dépôt employé et le dopage, les films suivent une loi de conduction de type VRH.

Les films de DLC purs et dopés présentent des coefficients de résistance en température performants comparés à ceux des matériaux habituellement utilisés en tant que thermomètre résistif.

## IV.2 Propriétés mécaniques

Cette partie présente les résultats obtenus par nanoindentation. Cette technique permet d'estimer la dureté et le module d'élasticité des films. A partir de ces mesures, les taux de sites  $sp^3$  et la masse volumique des films de fs-DLC et ns-DLC ont été estimés.

Les valeurs de contraintes compressives ont également été évaluées en exploitant les signes de relaxation présentés par les films.

### IV.2.1 Nanoindentation

#### IV.2.1.1 Mesures de dureté et de module d'élasticité

Des essais de nanoindentation ont été réalisés sur des films de ns-DLC et de fs-DLC déposés sur saphir. Ces essais permettent d'accéder à la dureté  $H$  et au module d'élasticité réduit  $E^*$  des films. Ce dernier s'exprime en fonction du coefficient de Poisson  $\nu$  et du module d'Young  $E$  du film :

$$E^* = \frac{E}{(1 - \nu^2)}$$

Équation IV-4

Les caractéristiques des échantillons testés sont indiquées sur le Tableau IV-2. Afin de minimiser l'effet du substrat, les couches doivent être les plus épaisses possibles. L'épaisseur maximale est cependant limitée par les fortes contraintes des films. Le film de ns-DLC étant beaucoup plus contraint que celui de fs-DLC, son épaisseur s'élève seulement à 400 nm.

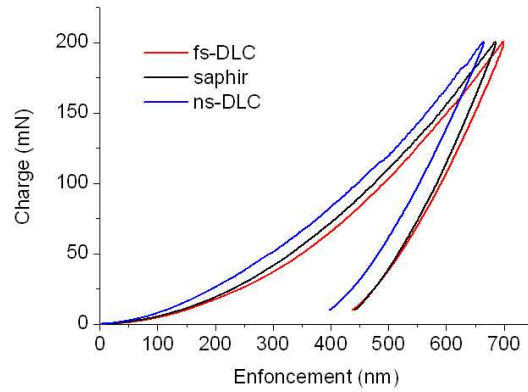
Le substrat choisi doit être le plus dur et le plus rigide possible afin qu'il ne se déforme pas lors de l'application de la charge. Il ne doit pas non plus provoquer d'enfoncements brutaux de l'indenteur. Pour ces raisons, le saphir, qui présente une dureté d'environ 18 GPa [206], a été privilégié par rapport au silicium qui possède une dureté d'environ 13 GPa [207].

Echantillon	fs-DLC	ns-DLC
Fluence ( $J/cm^2$ )	5	40
Epaisseur (nm)	~ 900 nm	~ 400 nm

Tableau IV-2 : caractéristiques des films de DLC testés.

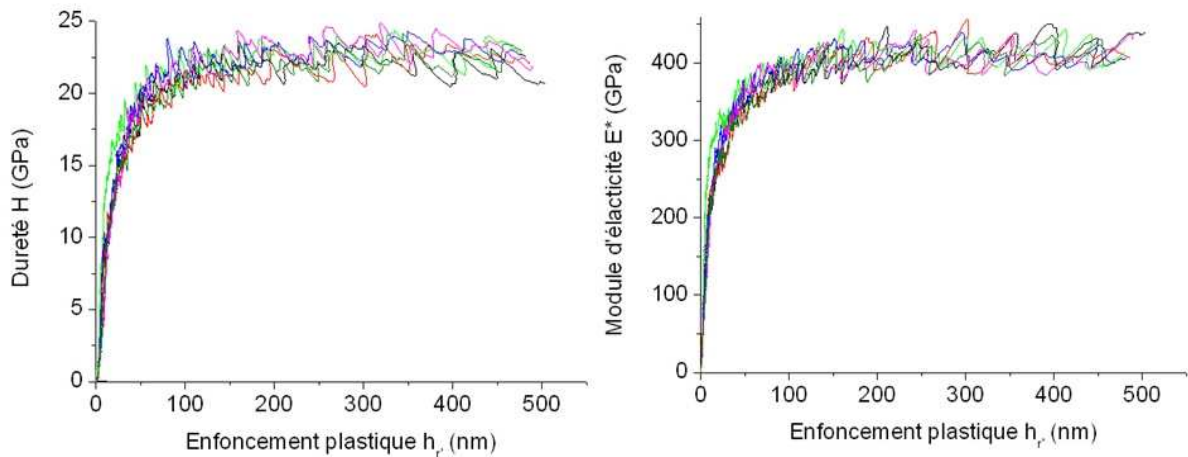
##### IV.2.1.1.1 Mesures de dureté et d'élasticité

La Figure IV-6 présente les courbes de charges et de décharges réalisées sur les films de DLC. On peut remarquer que pour une charge donnée, l'enfoncement est plus important dans le fs-DLC. Par conséquent, celui-ci possède une dureté inférieure au ns-DLC.



**Figure IV-6 : courbes de charge et de décharge obtenues pour les films de ns-DLC et fs-DLC déposés sur saphir.**

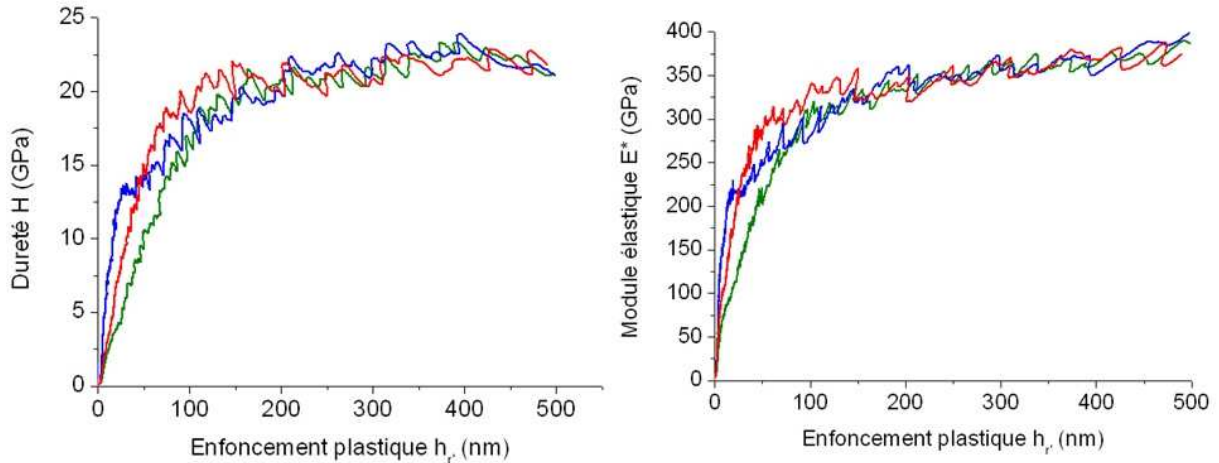
Les mesures de dureté et de module d'élasticité sont présentées sur les trois figures suivantes : Figure IV-7 pour le substrat de saphir, Figure IV-8 pour le fs-DLC et Figure IV-9 pour le ns-DLC. Chaque couleur correspond à un essai d'indentation. Toutes les indentations sont représentées afin d'obtenir un aperçu global du comportement mécanique du film.



**Figure IV-7 : évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur de pénétration dans le substrat de saphir pour différents essais d'indentation.**

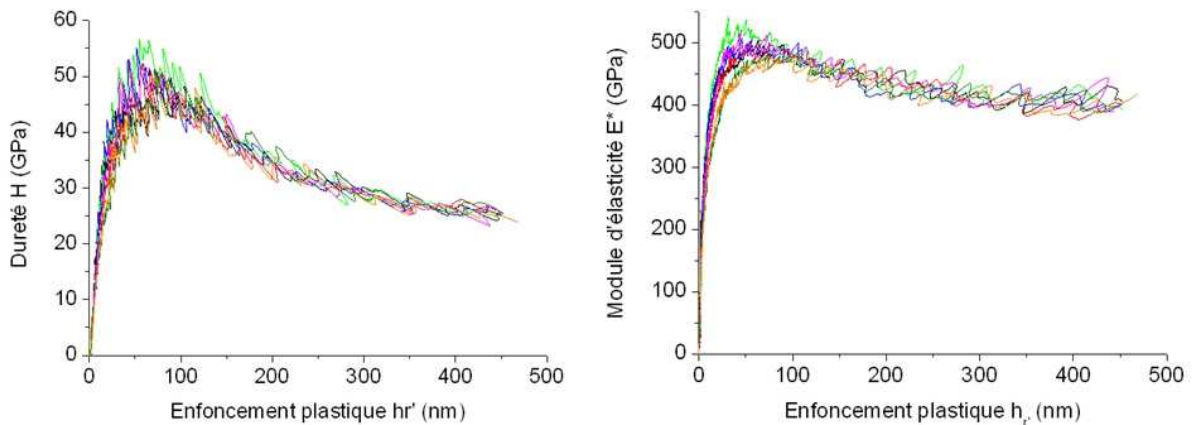
Les courbes acquises avec le substrat de saphir vierge présentent un plateau correspondant aux propriétés intrinsèques du matériau. Les données acquises sur les premières dizaines de nanomètres d'enfoncement ne sont pas exploitables à cause d'effets de rugosité et de défaut de pointe. Selon ces mesures, le saphir testé possède une dureté d'environ 22 GPa et un module d'élasticité réduit d'environ 400 GPa.





**Figure IV-8 : évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur de pénétration pour une couche de fs-DLC d'épaisseur 900 nm pour différents essais d'indentation.**

Dans le cas du fs-DLC, les courbes de dureté et de module d'élasticité présentent une croissance moins rapide que pour le substrat de saphir. Ce changement est dû à la présence d'un film moins dur et moins rigide que le saphir.



**Figure IV-9 : évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur de pénétration pour une couche de 400 nm de ns-DLC pour différents essais d'indentation.**

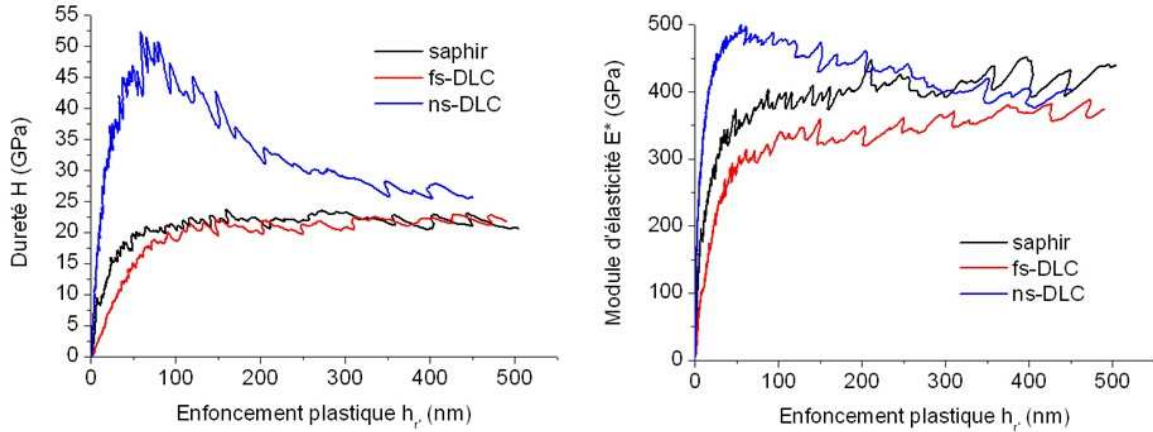
L'influence du film de ns-DLC est clairement visible sur la Figure IV-9. Les courbes de dureté présentent un maximum compris entre 45 et 55 GPa et un module d'élasticité réduit situé entre 450 et 500 GPa. La courbe de dureté diminue rapidement à cause de la faible épaisseur du film. En effet, pour une dureté mesurée pour un enfoncement plastique  $h_p$ , la plus grande partie de la réponse provient d'un volume sondé équivalent à une demi-sphère de rayon  $a$ ,  $a$  étant le rayon de contact équivalent. Pour une pointe Berkovich parfaite, la relation entre l'enfoncement plastique  $h_p$  et le rayon de contact équivalent est donné par l'équation suivante [208]:

$$a = 2,79h_p \quad \text{Équation IV-5}$$

Par conséquent, il y a une chute de dureté vers 100 nm car le substrat de saphir commence à être sondé. En ce qui concerne le module d'élasticité, la réponse provient d'une demi sphère de rayon  $10a$  [209]. Etant donné la faible épaisseur du film, l'influence du

substrat de saphir se ressent dès le début de l'enfoncement. Le module d'élasticité et la dureté sont donc sous estimés.

Afin de comparer les films de fs-DLC et ns-DLC, les courbes de dureté et de module d'élasticité ont été représentées sur Figure IV-10. Pour des raisons de clarté, une seule mesure d'indentation par matériau est présentée.



**Figure IV-10 : évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur de pénétration.**

La Figure IV-10 indique clairement que le ns-DLC présente une dureté élevée et supérieure au fs-DLC. Ce dernier présente des caractéristiques mécaniques inférieures au ns-DLC et au substrat de saphir.

La mesure de dureté et de module d'élasticité est réalisée entre 50 et 100 nm. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-3.

Echantillon	Epaisseur	H (GPa)	E* (GPa)	E (GPa)	H/E
fs-DLC	900 nm	15,5±2,5	280±28	272	0,057
ns-DLC	400 nm	47±3	490±11	476	0,099

**Tableau IV-3 : caractéristiques mécaniques des films de fs-DLC et ns-DLC.**

La dureté du film de fs-DLC est proche de celle obtenue par Loir [95] dans le cas d'un film de DLC élaboré par PLD fs pour une fluence de 5,2 J/cm<sup>2</sup>, c'est-à-dire dans des conditions quasiment identiques à celle du film testé (5 J/cm<sup>2</sup>).

Les valeurs de dureté obtenues pour le ns-DLC sont proches de celles obtenues par Orlanges *et al.* [87] sur des couches du même type, mais avec un module d'Young de 650 GPa. Le rapport H/E peut varier en fonction du type de DLC [210]. Il est donc possible d'obtenir pour une même valeur de dureté un module d'élasticité différent. Le rapport H/E a été calculé en supposant le coefficient de Poisson égal à 0,17 [214]. Dans le cas du film de fs-DLC, le rapport H/E est plus bas que le minimum des valeurs habituellement répertoriées pour les différentes familles de DLC (~ 0,08) [210]. En cela, il se rapproche de la famille des a-C, c'est-à-dire de films de DLC à faible taux de sites sp<sup>3</sup>. Le film de ns-DLC présente une valeur de H/E plus haute, typique des films de ta-C, c'est-à-dire entre 0,1 et 0,2 [210].

Le rapport H/E joue également un rôle dans la résistance à l'usure. En effet, d'après Leyland *et al.* [211], une haute valeur de H/E constitue souvent un signe de bonne résistance à l'usure. En effet, pour éviter l'usure, la couche doit être dure et doit être tolérante aux contraintes pour empêcher la propagation des fissures et s'adapter aux déformations du substrat. D'après les valeurs de H/E, le film de ns-DLC présente donc une meilleure résistance à l'usure que le film de fs-DLC.

#### IV.2.1.1.2 Mesure par extrapolation

On peut remarquer sur les courbes associées au ns-DLC que la dureté ou le module ne présentent pas de plateau. Du fait de la faible épaisseur du film, l'effet du substrat est ressenti pour de très faibles enfoncements plastiques. Il est donc probable que la dureté ou le module d'élasticité mesuré ne puisse atteindre leur valeur exacte durant l'essai. Par conséquent, la dureté et le module d'élasticité sont sûrement sous-estimés. Afin d'obtenir des valeurs plus justes, les courbes ont été extrapolées en suivant la tendance de la courbe jusqu'à un enfoncement de 0 nm. En effet, les valeurs correctes de dureté et de module se situent là où l'effet du substrat est minimal, c'est-à-dire à la surface. La Figure IV-11 présente un exemple d'extrapolation pour les courbes de dureté et de module d'élasticité.

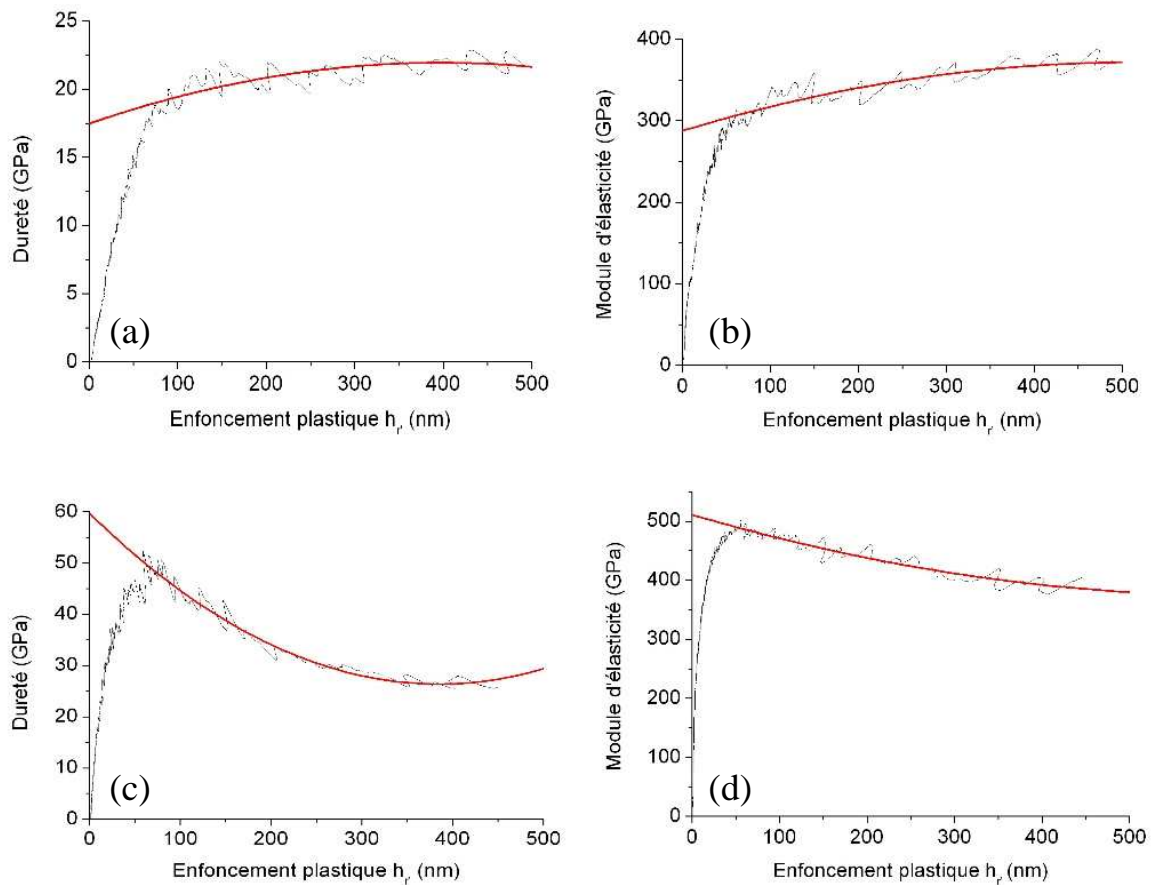


Figure IV-11 : exemples d'extrapolation des courbes de dureté et de module d'élasticité pour les films de fs-DLC (a et b) et ns-DLC (c et d).

Les moyennes des mesures obtenues par extrapolation sont présentées dans le Tableau IV-4.

Echantillon	H (Gpa)	E* (Gpa)
fs-DLC	15,5	252
ns-DLC	59,5	528

Tableau IV-4 : valeurs de dureté et de module d'élasticité obtenues par extrapolation.

La valeur de dureté change peu pour le fs-DLC mais augmente de plus de 10 GPa pour le ns-DLC du fait de la forte valeur de dureté du ns-DLC par rapport au substrat de saphir.

#### IV.2.1.2 Estimation du taux d'hybridation $sp^3$

La dureté d'un film de DLC est liée à sa teneur en liaisons hybridées  $sp^3$ . Il est donc possible de corréler la dureté au taux de sites  $sp^3$  du film testé.

Les valeurs de dureté mesurées sont représentées en fonction du taux d'hybridation  $sp^3$  sur la Figure IV-12. Les droites horizontales correspondent aux différentes valeurs de dureté mesurées.

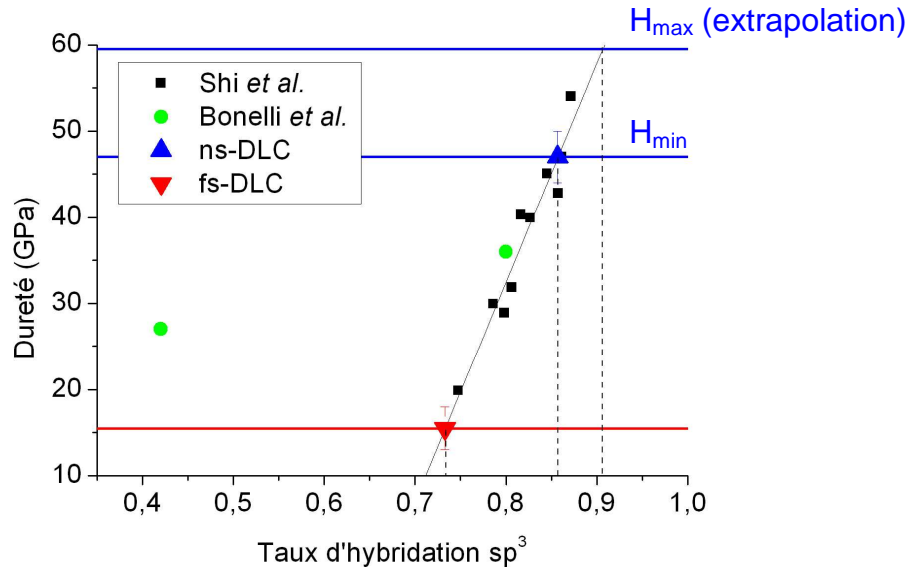


Figure IV-12 : variation de la dureté en fonction du taux d'hybridation  $sp^3$  (avec les données de Shi *et al.* [212] et Bonelli *et al.* [82]).

La dureté du ns-DLC est typique d'un DLC contenant entre 85 et 90 % de sites  $sp^3$  [1]. On obtient le même ordre de grandeur que pour les estimations obtenues à l'aide des spectroscopies Raman et EELS. Dans le cas du fs-DLC, le taux d'hybridation déduit du graphique n'est pas cohérent avec les mesures réalisées par spectroscopies EELS et Raman. Il semble que la droite de tendance ne soit pas adaptée pour les faibles duretés. Bonelli *et al.* [82] ont en effet mesuré un taux de 42% de sites  $sp^3$  pour une dureté de 27 GPa. D'après cette mesure, le fs-DLC devrait donc posséder un taux d'hybridation  $sp^3$  inférieur à 42 %. D'après les analyses EELS et Raman, la teneur se situe entre 36 et 50%. Un taux inférieur à 42% pour le fs-DLC est donc cohérent avec les précédents résultats.

#### IV.2.1.3 Estimation de la masse volumique des films de DLC

D'après les données de Schultrich *et al.* [213], le module d'Young évolue linéairement avec la densité. Il est donc possible d'estimer la masse volumique des films à partir de leur module d'élasticité. L'évolution du module d'Young en fonction de la masse volumique est présentée sur la Figure IV-13. Les modules d'Young des films de fs-DLC et de ns-DLC ont été calculés, à partir des valeurs de module mesurées par extrapolation, avec un coefficient de Poisson de 0.17 [214].

On obtient des masses volumiques d'environ 2,9 g/cm<sup>3</sup> pour le film de ns-DLC et 2,3 g/cm<sup>3</sup> pour le film de fs-DLC. La masse volumique élevée du ns-DLC par rapport au fs-DLC s'explique par leur teneur en liaisons hybridées  $sp^3$ . La structure du diamant (100 % de sites  $sp^3$ ) est la plus dense du carbone. Par conséquent plus un film de DLC contient un taux de sites  $sp^3$  élevé, plus sa masse volumique sera élevée.

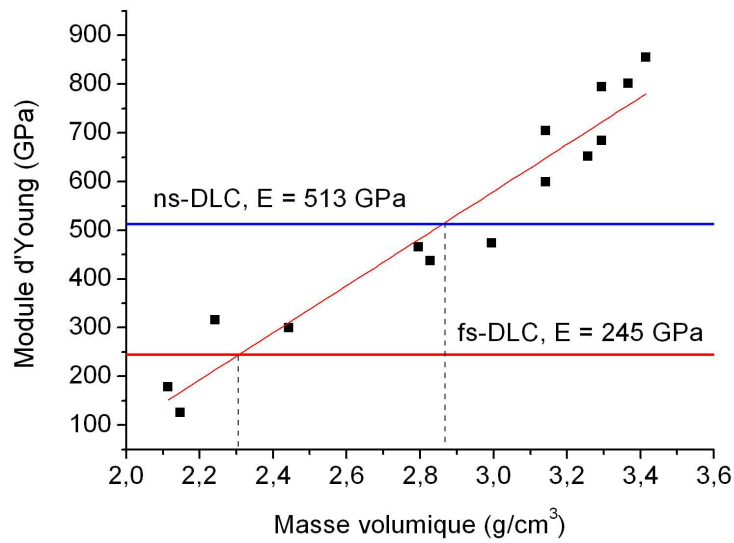


Figure IV-13 : variation du module d'Young en fonction de la masse volumique (d'après les données de Schultrich *et al.* [213]).

#### IV.2.1.4 Conclusion

Les essais de nanoindentation ont révélé que le ns-DLC est plus dur et plus rigide que le fs-DLC, en accord avec leurs structures établies dans le chapitre 3. En effet, cette différence de propriété mécanique s'explique par la différence d'hybridation  $sp^3$ . Le film de fs-DLC possédant environ 40% de sites  $sp^3$  présente une dureté d'environ 15,5 GPa. Le film de ns-DLC possédant environ 85% de sites  $sp^3$  présente logiquement une plus haute valeur de dureté évaluée entre 47 et 60 GPa. L'évaluation de la teneur en sites  $sp^3$  à partir de la dureté est en accord avec l'estimation par EELS et spectroscopie Raman. De plus, d'après les mesures de module d'élasticité, le film de ns-DLC est plus dense que fs-DLC, ce qui est cohérent avec la différence de structure.

## IV.2.2 Evaluation des contraintes dans les couches

Les films de DLC présentent généralement de fortes contraintes compressives. Ces contraintes se manifestent par des signes de relaxation sous forme de cordons de délamination, souvent dénommés « fil de téléphone », c'est-à-dire un décollement local de la couche suivant un motif sinusoïdal. Il est possible d'évaluer ces contraintes en exploitant la période  $\lambda$  de cette sinusoïde.

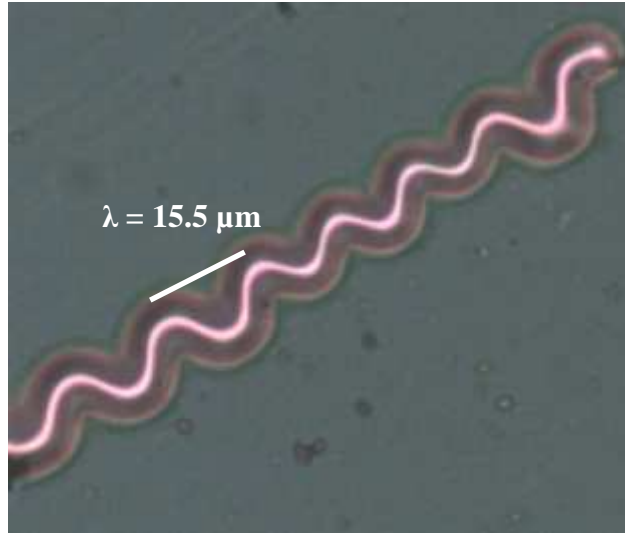


Figure IV-14 : relaxations de contraintes sous forme de « fil de téléphone » d'un film de ns-DLC déposé sur silicium avec 8% de bore (8-ns)

En effet, d'après la formule empirique de Gille *et al.* [215], le carré de la période  $\lambda$  est inversement proportionnel à la contrainte  $\sigma$  du film d'épaisseur  $t$ :

$$\lambda^2 = \frac{5E\pi^2 t^2}{3\sigma(1-\nu^2)} \quad \text{Équation IV-6}$$

avec  $\nu$  le coefficient de Poisson. Ce dernier n'est pas connu mais il n'est pas nécessaire car on peut évaluer la contrainte  $\sigma$  du film en employant le module d'élasticité réduit  $E^*$  mesuré précédemment:

$$\sigma = \frac{5E^* \pi^2 t^2}{3\lambda^2} \quad \text{Équation IV-7}$$

Les contraintes ont été mesurées sur les films de DLC purs et dopés élaborés par PLD fs et ns, ainsi que sur les films de bore pur élaborés par PLD ns. Les films de bore pur obtenus par PLD fs ne présentent pas de cordons de délamination car ils ne sont pas constitués d'un film continu. Les couches de ns-B présentent des signes de relaxation différents des « fils de téléphone ». En effet, la relaxation se présente sous forme de « dents de scie ». On peut attribuer cette particularité à la différence de structure entre le film de bore et le film de DLC. En effet, d'après les analyses HRTEM, le film de bore déposé par PLD ns est constitué d'une matrice cristalline, contrairement au film de DLC qui est amorphe. Un exemple de ces dents de scie est présenté sur la Figure IV-15.



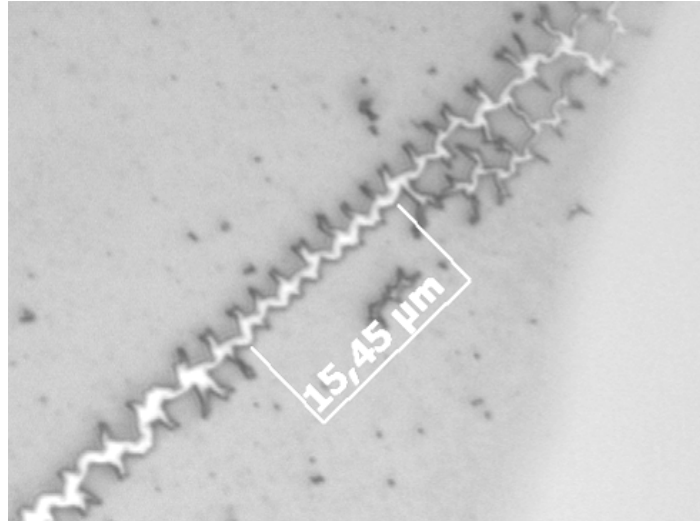


Figure IV-15 : signes de relaxation de contraintes d'un film de ns-B déposé sur silicium.

Les mesures de contraintes sont présentées, pour des films d'épaisseur 200 nm, en fonction de la concentration en bore sur la Figure IV-16. La dureté et le module d'élasticité des films de fs-DLC dopés n'ont pas pu être mesurés de façon précise à cause de leur forte rugosité. Dans le cas du ns-DLC dopé, l'épaisseur des films n'est pas suffisante pour permettre la mesure. Pour le calcul, on suppose donc que le module d'élasticité change peu avec le dopage. En effet, le changement de structure déduit de l'analyse Raman des films de DLC dopés est léger. Le motif des dents de scie étant périodique, on estime que le même modèle de calcul que pour les films de DLC s'applique. La contrainte du film de ns-B a été calculée à partir d'un module de Young de 478 GPa et un coefficient de Poisson de 0.13 [216].

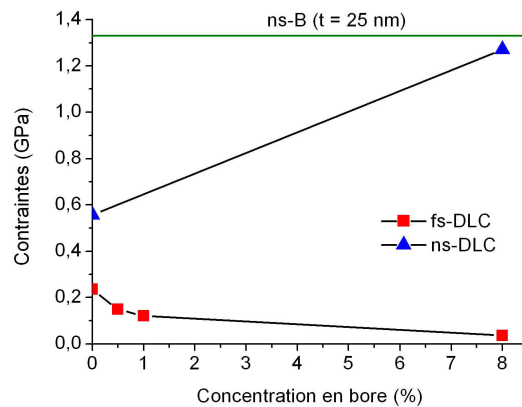


Figure IV-16 : évolution du niveau des contraintes compressives en fonction de la teneur en bore pour des films d'épaisseur 200 nm.

Les niveaux de contraintes des films de ns-DLC sont plus hauts que ceux des films de fs-DLC. Le niveau de contrainte du ns-DLC pur est du même ordre de grandeur que celui mesuré par J.C. Orlanges [87] pour des films de DLC élaborés dans des conditions voisines. Le film de ns-B présente de fortes contraintes. De tels niveaux de contraintes ont été également observés dans des films de bore pur élaborés par évaporation [217].

L'incorporation de bore dans les films de DLC affecte le niveau des contraintes compressives. Dans le cas du ns-DLC, le niveau de contrainte augmente. Cette augmentation est inattendue puisque l'incorporation de bore a souvent été associée à une baisse des contraintes des films de DLC [127,128,141].

Dans le cas du fs-DLC, plus la teneur en bore est élevée, moins il y a de contraintes. Précédemment, on a vu que l'incorporation de bore s'accompagnait d'un changement de structure et notamment d'un léger ordonnancement du matériau. Cet ordonnancement permettrait au film de baisser son niveau de contraintes compressives.

Le léger changement de structure a également été observé dans le cas du ns-DLC. Cependant, le bore ne s'y incorpore pas de la même manière. Il est possible que le bore inclus dans le film de ns-DLC forme des intercouches très fines (correspondant à une séquence d'ablation) répercutant leurs fortes contraintes sur le film. Dans le cas du fs-DLC dopé, le film est moins contraint car, d'une part le film de fs-DLC pur est peu contraint et, d'autre part, les nanoparticules de bore sont indépendantes et incrustées dans la couche.

Une autre méthode d'évaluation des contraintes est à l'étude pour vérifier ces résultats. Elle consiste à déposer les films de DLC sur des nanopoutres de silicium et à mesurer leur fléchissement. Un premier essai a été réalisé et est présenté sur la Figure IV-17. On peut y remarquer l'inclinaison des poutres sous l'effet des contraintes. La méthodologie pour quantifier les contraintes à partir de ces mesures et l'optimisation de la géométrie des poutres sont à l'étude.

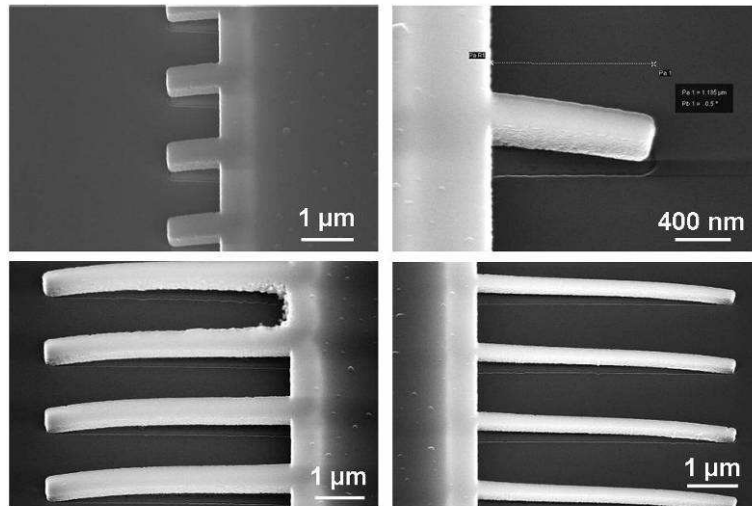


Figure IV-17 : image SEM de nanopoutres de différentes géométries sur lesquelles a été déposé un mince film de ns-DLC.



### IV.3 Caractérisation tribologique

Les films de DLC purs et dopés à 8% élaborés par PLD fs et ns ont été étudiés via des essais de triboscopie (cf. chapitre 2). Les essais ont été effectués plusieurs fois afin de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus. Les couches testées ont toutes été déposées sur un substrat d'acier poli miroir.

On considère que le contact entre la bille et le substrat est de type élastique et hertzien, ce qui est vrai dans le cas statique. Comme les coefficients de frottement mesurés sont faibles, cette hypothèse est également admise dans le cas d'un contact dynamique. L'influence élastique de la couche mince est négligée. Dans le cas d'un contact circulaire, le rayon du contact  $a$  peut se calculer à partir de la force normale appliquée  $P$ , du rayon de la bille  $R$  et du module d'élasticité effectif  $E'$  défini comme suit [218]:

$$E' = \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \quad \text{Équation IV-8}$$

avec  $E_1$  et  $E_2$  les modules d'élasticité de la bille et du substrat,  $\nu_1$  et  $\nu_2$  leur coefficient de Poisson. La bille et le substrat étant constitués du même matériau, on obtient l'équation simplifiée suivante :

$$E' = \frac{E}{2(1 - \nu^2)} \quad \text{Équation IV-9}$$

Le rayon de contact  $a$  s'écrit [218]:

$$a = \left( \frac{3PR}{4E'} \right)^{1/3} \quad \text{Équation IV-10}$$

La pression maximale de contact  $p_0$  s'écrit [218]:

$$p_0 = \frac{3P}{2\pi a^2} \quad \text{Équation IV-11}$$

Sauf indication, tous les essais sont réalisés dans l'air ambiant avec une force appliquée de 1 N, ce qui équivaut à une pression maximale de 660 MPa. Dans ces conditions, le diamètre du contact hertzien mesure 54  $\mu\text{m}$ . La bille frotte le film sur une longueur de 3,5 mm.

#### IV.3.1 Comportement tribologique du fs-DLC pur

L'échantillon testé est un film de fs-DLC d'épaisseur 500 nm. Le film a subi une usure composée de trois séquences de 20, 100 et 1000 cycles (cf. chapitre 2). Les résultats de cet essai sont représentés sur la Figure IV-18.

Le frottement diminue rapidement et tend à se stabiliser vers 0,11. Ce résultat est cohérent avec les précédentes études réalisées sur ce type de DLC [104]. Un certain nombre

de cycles est nécessaire avant que le coefficient de frottement atteigne sa valeur minimale. Ces cycles servent probablement à former un tribofilm permettant un meilleur glissement.

La résistance de contact augmente de deux décades en dix cycles, passant d'environ  $10^2 \Omega$  à  $10^4 \Omega$ . Cette brutale augmentation peut être causée par la formation d'une couche isolante entre le film et la bille. Il est également possible que cela soit causé par la dégradation d'une surcouche plus conductrice. Cependant, elle n'a pas été mise en évidence sur les couches de fs-DLC lors de la caractérisation par EFTEM.

Plus le nombre de cycles augmente, plus la trace d'usure s'élargit, comme montré sur la Figure IV-19 (a et b). Cet élargissement est dû à l'usure de la bille (cf. Figure IV-19 c). La surface du DLC semble très faiblement affectée par l'usure.

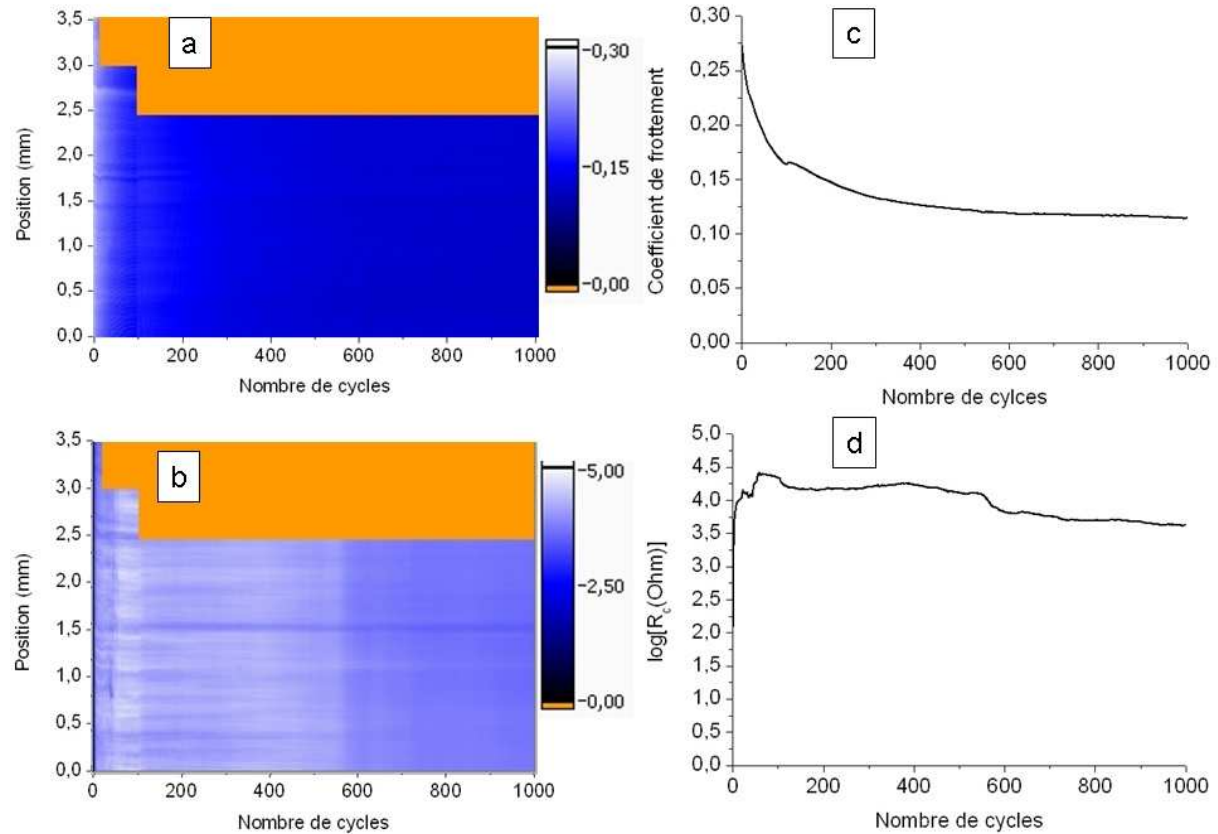


Figure IV-18 : représentations triboscopiques de l'évolution du coefficient de frottement  $\mu(x, N)$  (a) et de la résistance de contact  $R_c(x, N)$  (b) pour un échantillon de fs-DLC pur. Les valeurs moyennes  $\mu$  (c) et de  $R_c$  (d) sont également représentées en fonction du nombre de cycle N.

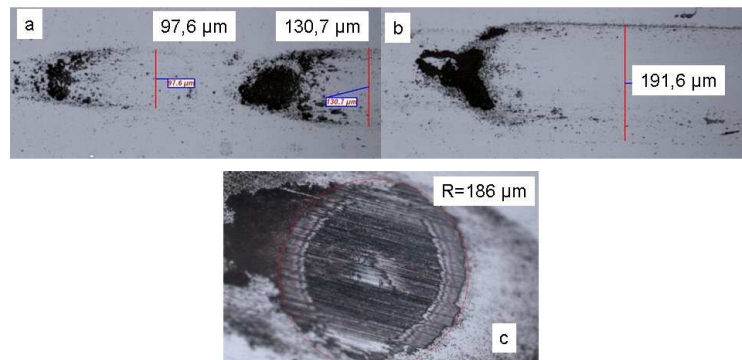


Figure IV-19 : micrographies optiques des traces d'usure la couche de fs-DLC (a : après 20 et 100 cycles, b : après 1000 cycles) et de la bille (c : après 1000 cycles).

### IV.3.2 Comportement tribologique du fs-DLC dopé

L'échantillon testé est un film de fs-DLC dopé (8-fs) d'épaisseur 500 nm. L'échantillon a subi une usure composée de trois séquences de 20, 100 et 1000 cycles. Les résultats de l'essai sont représentés sur la Figure IV-20.

Le coefficient de frottement diminue et tend à se stabiliser vers 0.1, comme pour le fs-DLC pur. Néanmoins, le coefficient de frottement chute moins rapidement et du stick slip (glissement discontinu) est observé pendant la première partie de l'essai. Malgré la présence des nanoparticules de bore, le coefficient de frottement devient aussi bas que pour le fs-DLC pur. Si le bore n'affecte pas le frottement en régime stabilisé par rapport aux films de DLC purs, il est possible que le fort frottement au départ accompagné de stick slip soit dû à la rugosité du film. L'image triboscopique du coefficient de frottement montre que celui-ci n'est pas homogène sur toute la trace. Cette variation est sûrement due à des changements topographiques. Par la suite, le coefficient de frottement devient plus homogène. Les premières centaines de cycles servent probablement à lisser la surface de la couche et à former le tribofilm.

La résistance de contact s'élève à environ  $10^2 \Omega$  au départ, puis se stabilise vers  $10^3 \Omega$ , ce qui est une décade de moins que dans le cas du fs-DLC pur. Cette modification de résistance est sans doute due au dopage qui diminue la résistivité des films.

L'évolution du frottement et de la résistance de contact est caractérisée par une transition située vers 400 cycles. Cette transition donne lieu à un coefficient de frottement plus bas et à une résistance de contact plus élevée. Ce phénomène est peut être dû à la formation d'un tribofilm qui rendrait le film davantage résistif.

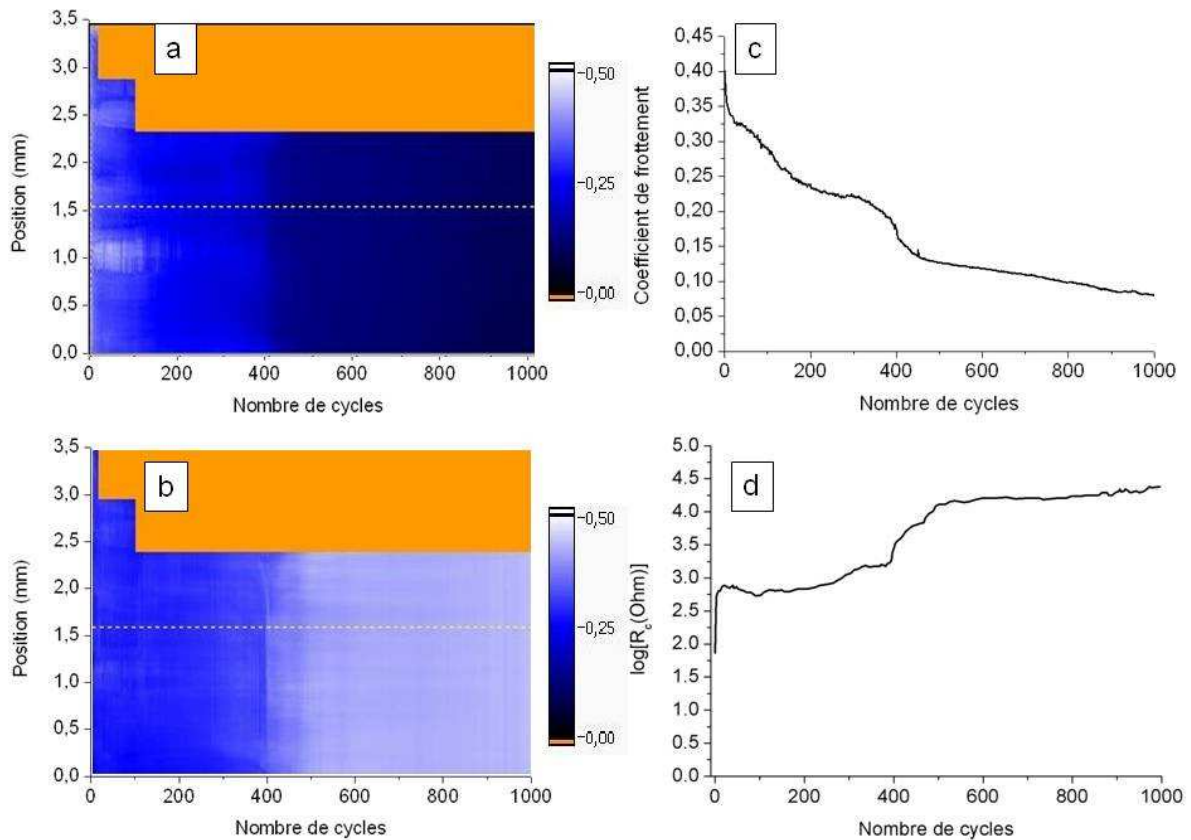


Figure IV-20 : représentations triboscopiques de l'évolution du coefficient de frottement  $\mu(x,N)$  (a) et de la résistance de contact  $R_c(x,N)$  (b) pour un échantillon de fs-DLC dopé. Les valeurs moyennes  $\mu$  (c) et de  $R_c$  (d) sont également représentées en fonction du nombre de cycle N.

Les cicatrices d'usure, représentées sur la Figure IV-21 a et b, montrent que la surface du film n'est pas détériorée. Le substrat d'acier n'a pas été atteint au terme des 1000 cycles d'usure comme le confirment les images triboscopiques.

La bille présente un diamètre d'usure inférieur à celui de la bille utilisée pour le fs-DLC pur. Le bore semble donc diminuer l'usure.

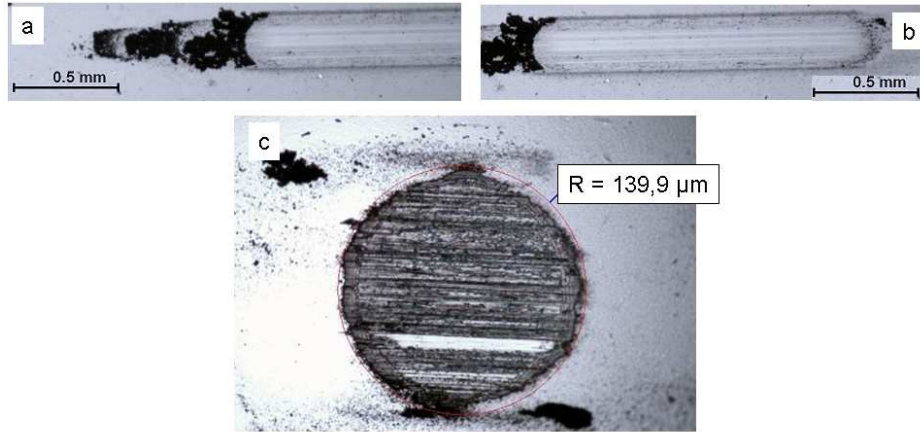


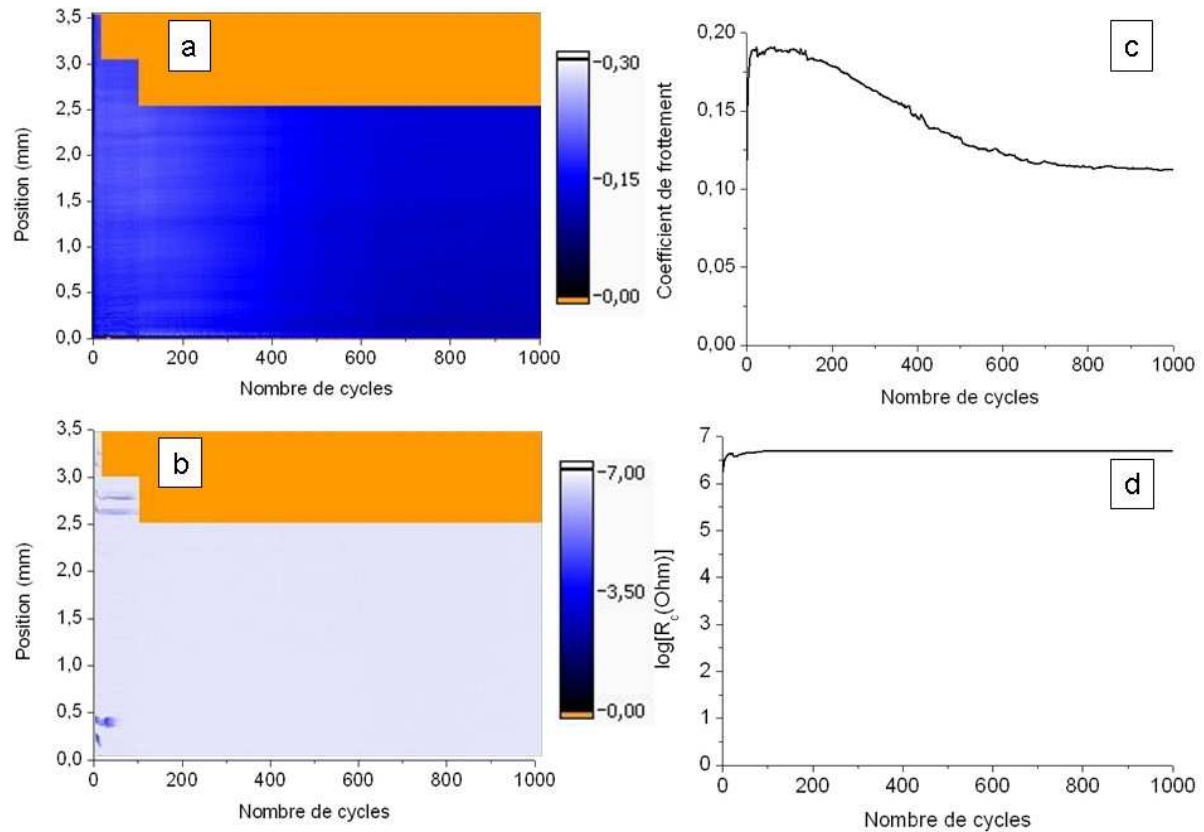
Figure IV-21 : micrographies optiques des traces d'usure de la couche de fs-DLC dopé (a : après 20 et 100 cycles, b : après 1000 cycles) et de la bille (c : après 1000 cycles).

### IV.3.3 Comportement tribologique du ns-DLC pur

L'échantillon testé est un film de ns-DLC pur d'épaisseur 400 nm. L'échantillon a subi une usure composée de trois séquences de 20, 100 et 1000 cycles. La force appliquée s'élève à 0,5 N pour ne pas détériorer trop rapidement le film, ce qui conduit à une pression maximale de contact de 520 MPa. Les résultats de l'essai sont représentés sur la Figure IV-22.

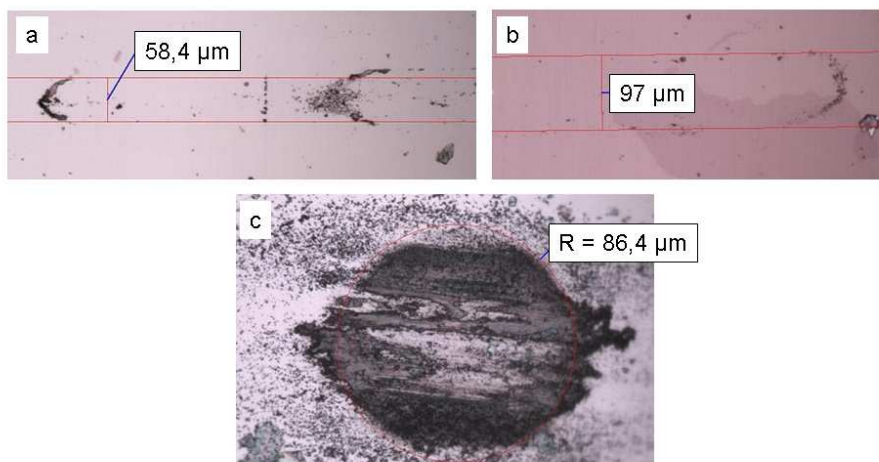
On observe une forte augmentation du coefficient de frottement au départ puis une diminution et une stabilisation vers 0,1. Le comportement tribologique diffère par rapport au film de fs-DLC pendant les premières centaines de cycles. Après stabilisation vers 700 cycles, le coefficient de frottement est du même ordre de grandeur que celui du fs-DLC. Malgré leur différence de structure, les films de fs-DLC et ns-DLC présentent après stabilisation le même coefficient de frottement. Cependant le film de ns-DLC semble plus sensible au frottement car certains essais ont montré une décohésion rapide. Cette sensibilité est sans doute due aux fortes contraintes compressives du film (cf. paragraphe 4.2.2) qui ont tendance à le rendre moins adhérent. Celles-ci sont moins élevées dans le film de fs-DLC, ce qui peut expliquer sa meilleure tolérance au frottement

La résistance de contact est dès le départ très élevée ( $10^6 \Omega$ ), ce qui peut s'expliquer par la forte résistivité du film. La résistance de contact mesurée est, dès le premier cycle, quatre ordres de grandeur au dessus de celle du fs-DLC. Après stabilisation, l'écart n'est plus que de deux ordres de grandeur, ce qui est cohérent avec leur écart de résistivité à température ambiante (cf. paragraphe 4.1.1).



**Figure IV-22 : représentations triboscopiques de l'évolution du coefficient de frottement  $\mu(x,N)$  (a) et de la résistance de contact  $R_c(x,N)$  (b) d'un film de ns-DLC. Les valeurs moyennes  $\mu$  (c) et de  $R_c$  (d) sont également représentées en fonction du nombre de cycle N.**

Les traces d'usure sont présentées sur la Figure IV-23 a et b. La largeur de la trace après 20 cycles d'usure est de l'ordre de grandeur de celui de l'aire du contact hertzien pour une force normale de 0,5 N (43  $\mu\text{m}$ ). Comme pour le film de fs-DLC pur, le film de ns-DLC semble très faiblement affecté par l'usure, ce qui peut s'expliquer par sa grande dureté par rapport à l'acier.



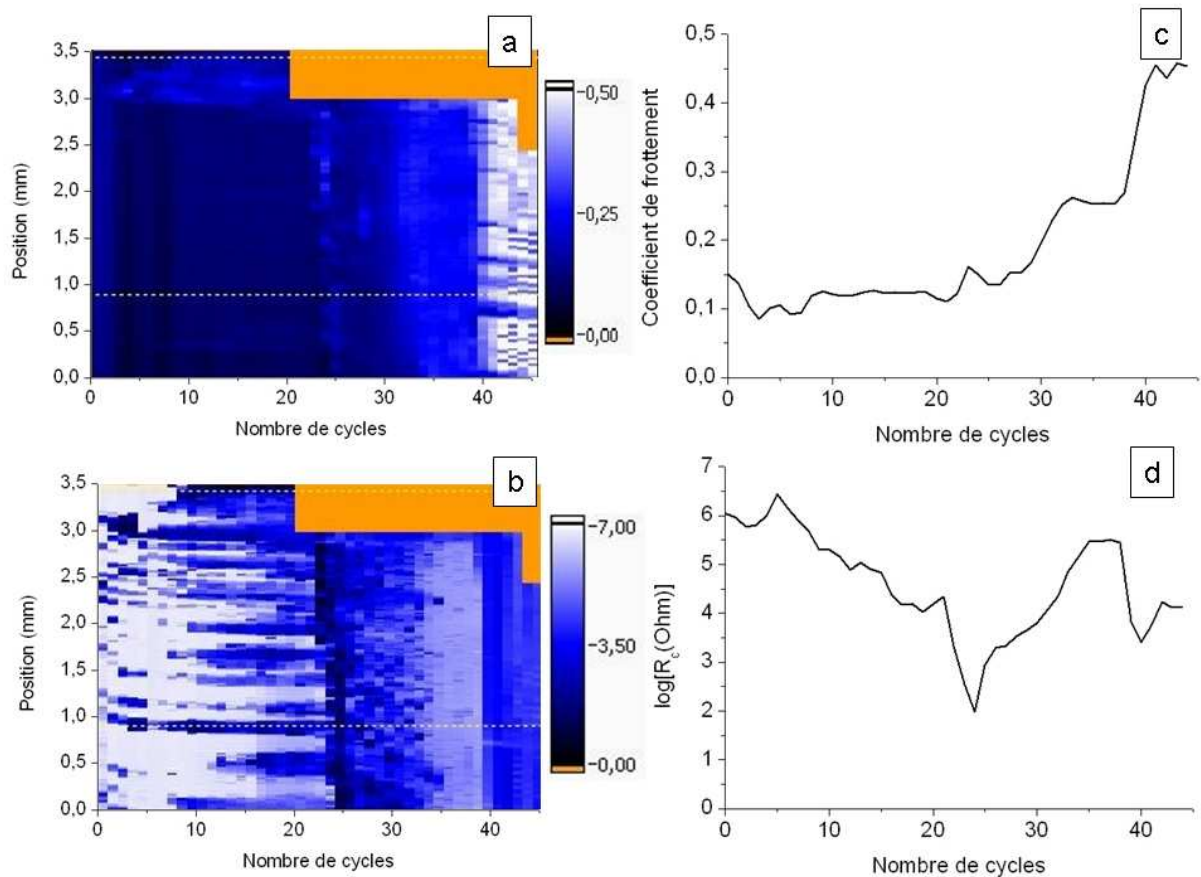
**Figure IV-23 : micrographies optiques des traces d'usure sur le film de ns-DLC pur (a : après 20 et 100 cycles, b : après 1000 cycles) et de la bille (c : après 1000 cycles).**



#### IV.3.4 Comportement tribologique du ns-DLC dopé

L'échantillon testé est un film de ns-DLC dopé (8-ns) d'épaisseur 200 nm. L'échantillon a subi une usure composée de deux séquences de 20 et 25 cycles. Tous les essais effectués ont montré que la couche se détériorait durant les premières dizaines de cycles. C'est pourquoi l'échantillon n'a pas subi les 1000 cycles d'usure habituels. La force appliquée s'élève à 0,5 N pour ne pas détériorer trop rapidement le film. Comme pour le film de ns-DLC pur, le film de ns-DLC dopé se détériore facilement. Le fait de ne pas avoir réussi d'essai de 1000 cycles montre que le film est plus sensible au frottement que le ns-DLC pur. Cette sensibilité accrue peut s'expliquer par la présence de bore. En effet, les mesures ont montré que les films de bore étaient très contraints, entraînant un accroissement de celles-ci dans les films dopés. Les résultats de l'essai sont représentés sur la Figure IV-24.

Les différents essais réalisés sur cette couche ont conduit à une détérioration rapide. La Figure IV-25 montre clairement la détérioration du film et le substrat mis à nu, même dans la zone des 20 cycles (a). Le film de ns-DLC dopé semble donc moins résistant au frottement que le film de ns-DLC pur.



**Figure IV-24 : représentations triboscopiques de l'évolution du coefficient de frottement  $\mu(x,N)$  (a) et de la résistance de contact  $R_c(x,N)$  (b) du film de ns-DLC dopé. Les valeurs moyennes  $\mu$  (c) et de  $R_c$  (d) sont également représentées en fonction du nombre de cycle N.**

Le coefficient de frottement au début de l'essai se situe vers 0,1, ce qui est identique aux performances des autres couches de DLC testées. Cependant, le coefficient est bas dès le début de l'essai et semble relativement stable avant la détérioration de la couche.

Malgré le faible nombre de cycles (moins de 50), l'usure de la bille est importante (Figure IV-25 c) puisqu'elle présente le même diamètre qu'une bille ayant subi 1000 cycles d'usure avec le ns-DLC pur (Figure IV-23 c). L'usure semble donc plus rapide au début de l'essai. Cela peut s'expliquer par la diminution progressive de l'aire de contact et par conséquent de la pression de contact. Celle-ci est maximale au départ puis chute, entraînant une usure moindre.

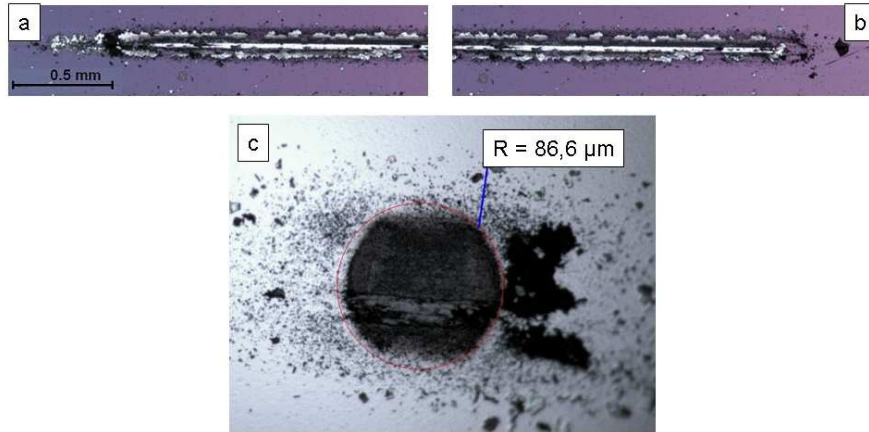


Figure IV-25 : micrographies optiques des traces d'usure sur le film de ns-DLC dopé (a : après 20 et 45 cycles, b : après 45 cycles) et de la bille (c : après 45 cycles).

#### IV.3.5 Conclusion

Les films de DLC élaborés par PLD ns et fs présentent un coefficient de frottement se situant vers 0,1, valeur habituelle pour les couches de DLC. Cependant, un certain nombre de cycle d'usure semble nécessaire avant d'atteindre cette valeur.

Le bore ne semble pas affecter le niveau de frottement mais l'amplifie lors du régime transitoire en début d'essais.

Les films de ns-DLC sont sensibles au frottement et se décollent facilement. Cette sensibilité semble amplifiée par l'incorporation de bore. Cette sensibilité est sûrement due aux fortes contraintes compressives présentes dans ce type de couche, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.2.2, et qui rendent le film moins adhérent au substrat.

#### **IV.4 Conclusion sur l'étude des propriétés fonctionnelles**

L'étude des propriétés électriques, mécaniques et du comportement tribologiques confirme la grande différence de structure des films de fs-DLC et de ns-DLC mise en évidence au chapitre 3. Le film de ns-DLC, possédant un fort taux de sites  $sp^3$ , présente une forte dureté, une résistivité élevée et de fortes contraintes compressives. Inversement, le film de fs-DLC, possédant un plus faible taux de liaisons hybridées  $sp^3$ , présente une plus faible dureté, une résistivité moins élevée que le ns-DLC et de faibles contraintes compressives.

Malgré leur différence de structure, les propriétés tribologiques des films de DLC élaborés par PLD fs et ns sont relativement similaires. Le fs-DLC et le ns-DLC présentent tous deux, de faibles coefficients de frottement de l'ordre de 0,1. Cependant, il semble qu'un certain nombre de cycles soit nécessaire avant que les performances optimales soient atteintes. L'incorporation de bore dans les films modifie leurs propriétés mais l'effet est différent selon le procédé utilisé. En effet, de faibles concentrations de bore suffisent pour diminuer grandement la résistivité des films de fs-DLC, ce qui n'est pas le cas du ns-DLC.

Les films de ns-DLC présentent des signes de décohésion lors du frottement, contrairement aux films de fs-DLC. Cette tendance à la détérioration est associée à de fortes contraintes compressives. L'incorporation de bore dans le ns-DLC augmente ces contraintes et rend le film encore plus sensible au frottement. Ce comportement est l'opposé de celui du fs-DLC qui présente de plus faibles contraintes compressives. Celles-ci sont diminuées lorsque du bore est incorporé dans le film. Cela est en accord avec l'hypothèse du bombardement des films par les particules de bore et de la « graphitisation » qui s'en suit. Le bombardement s'accompagne d'un changement structural permettant de relaxer les contraintes. Dans le cas de la PLD ns, cet effet de bombardement est insuffisant pour relaxer les contraintes des couches.

Le bore influence peu les propriétés tribologiques du fs-DLC. En effet, après un certain nombre de cycles d'usure, sûrement associé à un lissage de la surface, le comportement du fs-DLC dopé rejoint celui du fs-DLC pur. Les nanoparticules ne semblent pas perturber le frottement.





## **Chapitre 5 : Phénomènes d'extrême surface**

Les mesures EFTEM discutées au chapitre 3 ont mis en évidence une structure particulière à la surface des films de ns-DLC. D'après les mesures EELS à faible perte d'énergie, un film de quelques nanomètres d'épaisseur de nature graphitique recouvre la couche de ns-DLC. Pour expliquer la haute valeur du plasmon mesurée dans cette zone et la nature graphitique de la couche, une nature composite, mêlant nanocristallites de graphite et matrice fortement hybridée  $sp^3$ , de cette extrême surface a été proposée. Le modèle de subplantation [1] vu au chapitre 1 explique l'existence de cette couche. Elle a été mise en évidence par ellipsométrie dans une précédente étude dans le cas des couches élaborées par PLD ns et fs [78]. Cependant, cette couche n'a pas été identifiée lors de l'analyse EFTEM du film de fs-DLC.

Dans ce chapitre, d'autres méthodes seront abordées pour mieux comprendre la nature de l'extrême surface des films de DLC élaborés par PLD ns et fs. Dans un premier temps, l'hétérogénéité des films de DLC est mise en évidence par des mesures électriques. Dans un second temps, cette hétérogénéité sera discutée via les tests de triboscopie. Puis, dans une troisième partie, les différents résultats obtenus seront confrontés à l'analyse de la surface des films par résiscope, une technique couplant l'AFM avec une mesure de résistance locale.

## V.1 Mise en évidence par mesure électrique

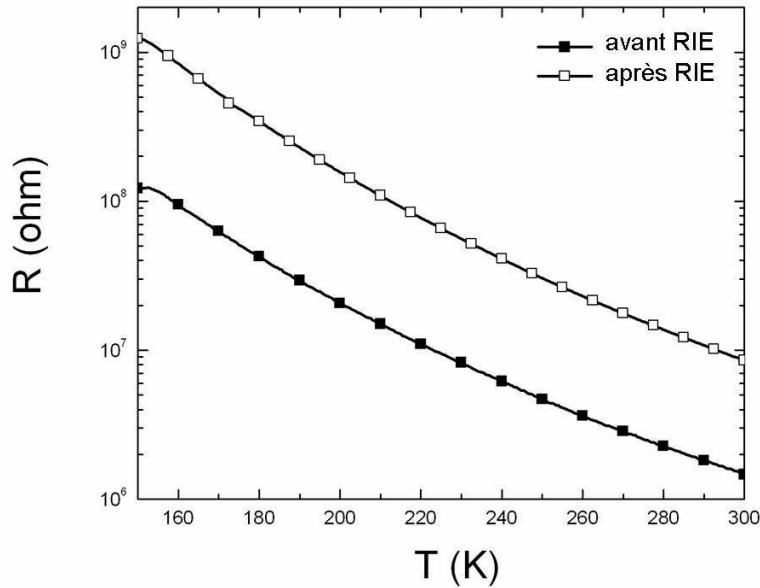
La nature « graphitique » de l'extrême surface est susceptible d'influencer la résistivité de la couche. En effet, la présence d'une surcouche plus conductrice est susceptible de créer un « court circuit » lors de la mesure électrique. Pour vérifier cette hypothèse, la résistivité des films de DLC a été mesurée avant et après retrait des premiers nanomètres du film par décapage. Ce décapage est effectué par Reactive Ion Etching (RIE) dans un plasma d'oxygène. La méthode de mesure de résistance (4 fils) est identique à celle présentée dans le chapitre 2.

La Figure V-1 présente la variation de résistance du fs-DLC avant et après décapage. Pour cet essai, les 50 premiers nanomètres du film ont été enlevés par RIE. La résistance du film après décapage a été multipliée par 5,7. Cela dépasse largement la variation prévue causée par le changement de géométrie du film. En effet, le film passe de 270 à 220 nm après décapage. Le rapport entre la résistance  $R_2$  du film décapé et la résistance  $R_1$  du film non décapé peut s'écrire :

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{\frac{\rho L}{lh_2}}{\frac{\rho L}{lh_1}} = \frac{h_1}{h_2} = \frac{270}{220} = 1,23 \quad \text{Équation V-1}$$

avec  $\rho$  la résistivité du film,  $L$  la longueur du film,  $l$  la largeur du film et  $h$  l'épaisseur du film. Le rapport des résistances s'élève à environ 1,23, ce qui est très éloigné de la mesure. Cette différence peut s'expliquer par le retrait d'une couche plus conductrice lors du décapage. La

couche de fs-DLC se révèle donc être hétérogène contrairement à ce qui a été déduit des observations EFTEM.



**Figure V-1 : variations de la résistance en fonction de la température pour le film de fs-DLC avant et après retrait des 50 premiers nanomètres par RIE.**

Le film de ns-DLC a également été testé. La résistance du film de ns-DLC varie de  $78.10^6 \Omega$  à  $126.10^6 \Omega$ , ce qui donne un rapport  $R_2/R_1$  d'environ 1,62. L'épaisseur de la couche varie de 200 nm à 135 nm, ce qui donne un facteur géométrique de 1,48. Dans le cas du ns-DLC, le facteur géométrique est donc très proche du rapport  $R_2/R_1$  mesuré. D'après cette mesure de résistance, le film de ns-DLC ne présente donc pas de film plus conducteur à l'extrême surface. Ce résultat est contradictoire avec les mesures EFTEM abordées dans le chapitre 3. Les nanoagrégats de graphite hypothétiques ne semblent pas jouer de rôle important dans la conduction du film. La couche se comporte électriquement comme un film homogène. On peut supposer que les cristallites sont trop éloignées les unes des autres, ne facilitant pas ainsi la conduction électrique.

On peut comparer les propriétés électriques des films en calculant leur résistivité qui, elle, ne dépend pas de leur géométrie. La Figure V-2 présente les mesures de résistivité obtenues avant et après décapage pour les films de ns-DLC et fs-DLC. La figure montre nettement que la résistivité du film de ns-DLC varie peu après le décapage, contrairement à celle du film de fs-DLC.

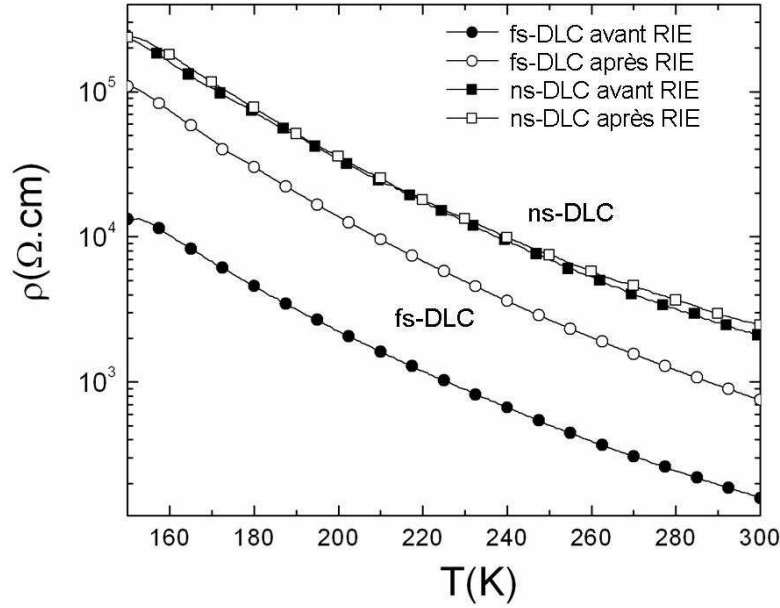


Figure V-2 : variation de la résistivité des films de DLC, avant et après décapage, en fonction de la température.

Il est possible d'estimer la résistivité de la couche enlevée par RIE en considérant le film de DLC comme deux résistances montées en parallèle. On suppose ainsi le film, de résistivité  $\rho$  avant décapage, est constitué d'une couche de résistivité  $\rho_{bulk}$  d'épaisseur  $h_1$  et d'une surcouche de résistivité  $\rho_{surf}$  et d'épaisseur  $h_2$  (cf. Figure V-3).

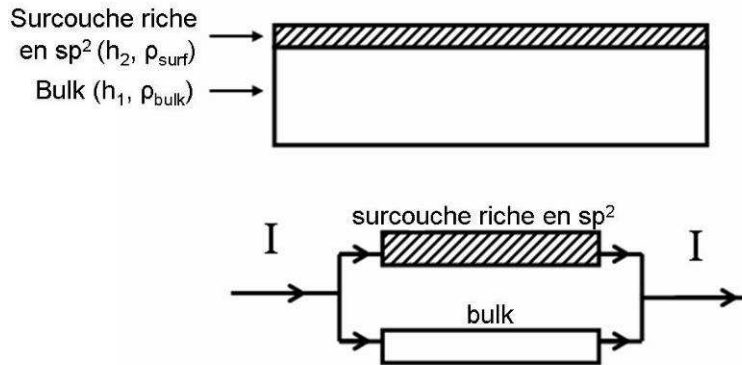


Figure V-3 : modèle de conduction décrivant le transport électrique dans les films de DLC.

Les résistances sont en parallèle donc on obtient l'équation suivante :

$$\frac{h}{\rho} = \frac{h_2}{\rho_{surf}} + \frac{h_1}{\rho_{bulk}} \quad \text{Équation V-2}$$

La résistivité de la surcouche peut donc s'écrire :

$$\rho_{surf} = \frac{\rho_{bulk} \rho h_2}{\rho_{bulk} h - \rho h_1} \quad \text{Équation V-3}$$

$\rho_{bulk}$  est la résistivité du film après décapage. On peut donc avoir accès à la résistivité de la surcouche si on connaît  $h_1$  et  $h_2$ .  $h_2$  est connu puisqu'il s'agit de l'épaisseur du film après

décapage. Les résistivités des couches enlevées lors du décapage sont données dans le Tableau 5.

	Epaisseur décapée (nm)	Epaisseur du film après RIE (nm)	Résistivité après RIE ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Résistivité avant RIE ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Résistivité surcouche ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Epaisseur avant RIE (nm)
<b>nsDLC</b>	65	135	2203	1880	1450	200
<b>fs-DLC</b>	50	220	647	135	30,1	270

Tableau 5 : caractéristiques des films de DLC testés.

Dans le cas du film de fs-DLC, la résistivité de la surcouche enlevée est bien inférieure à celle du reste du film. Le ns-DLC présente également une surcouche légèrement plus conductrice. Cependant, ces valeurs ne correspondent pas à celles des surcouches présentes à l'extrême surface des films puisqu'il s'agit des résistivités associées aux épaisseurs enlevées par RIE. On peut donc supposer que les résistivités des films à l'extrême surface sont inférieures. Les épaisseurs enlevées sont plus importantes que celles des surcouches. Leur épaisseur a été estimée par ellipsométrie dans le cas de films élaborées par PLD fs et ns [78]. D'après ces mesures, l'épaisseur de la couche riche en  $\text{sp}^2$  du film de fs-DLC est évaluée entre 5 et 10 nm. Elle n'a cependant pas été observée par EFTEM. Celle du ns-DLC est estimée à environ 1 nm ce qui est cohérent avec les observations directes par EFTEM (cf. chapitre 3).

La caractérisation électrique des couches met en évidence le caractère hétérogène des films de DLC. Ceux-ci présentent à leur extrême surface une structure plus conductrice que la partie inférieure du film. Le film de fs-DLC présente notamment une surcouche beaucoup moins résistive, qui, paradoxalement, n'a pas été observée par EFTEM. Pour estimer plus précisément la conductivité et l'épaisseur de ces surcouches, une mesure de résistivité effectuée après le retrait d'une très faible épaisseur de film pourrait s'avérer intéressante. L'épaisseur de la surcouche pourrait être estimée en mesurant la résistivité en fonction de l'épaisseur.

## V.2 Mise en évidence par triboscopie

Comme vu aux chapitres 2 et 4, la triboscopie permet de mesurer simultanément la résistance de contact et le coefficient de frottement pendant l'usure. Etant donné le changement de résistivité entre l'extrême surface et les niveaux inférieurs du film, on peut supposer que cela se traduit également par une variation de résistance de contact. L'usure du film pendant l'essai permettrait de passer peu à peu d'un contact avec l'extrême surface à un contact avec la partie la plus résistive du film. Afin de vérifier cela, l'évolution de la résistance de contact et du frottement lors des premiers cycles d'usure des films de DLC a été examinée.

### V.2.1 Etude du film de fs-DLC

L'évolution moyenne de la résistance de contact et du frottement lors des 50 premiers cycles d'usure du film de fs-DLC est représentée sur la Figure V-4. La résistance de contact augmente de deux décades pendant les dix premiers cycles. Elle se stabilise ensuite autour de  $10^4 \Omega$ . Cela est cohérent avec les hypothèses énoncées précédemment. En effet, le contact se fait au départ avec une couche relativement conductrice. Après quelques cycles d'usure

permettant le retrait de la fine couche superficielle, le contact se fait avec les niveaux plus profonds et plus résistifs du film (cf. Figure V-5). De plus, le passage du courant peut être gêné par la couche d'oxyde à la surface du substrat d'acier. Avant frottement, le courant passe bien car la bille est en contact avec un matériau relativement conducteur qui lui-même est en contact avec la laque d'argent. Après frottement, le courant doit traverser un matériau plus résistif.

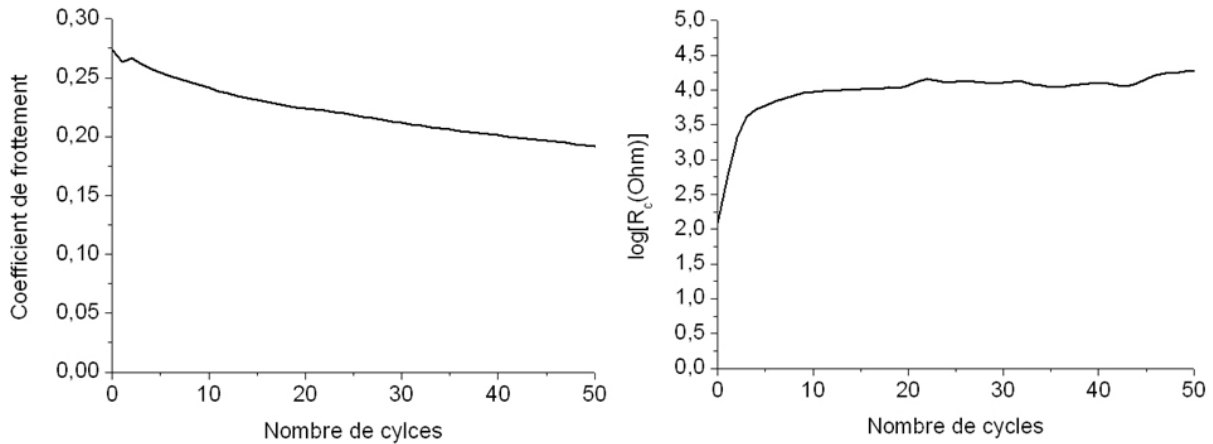


Figure V-4 : évolutions moyennes du coefficient de frottement et de la résistance de contact du film de fs-DLC en fonction du nombre de cycles.

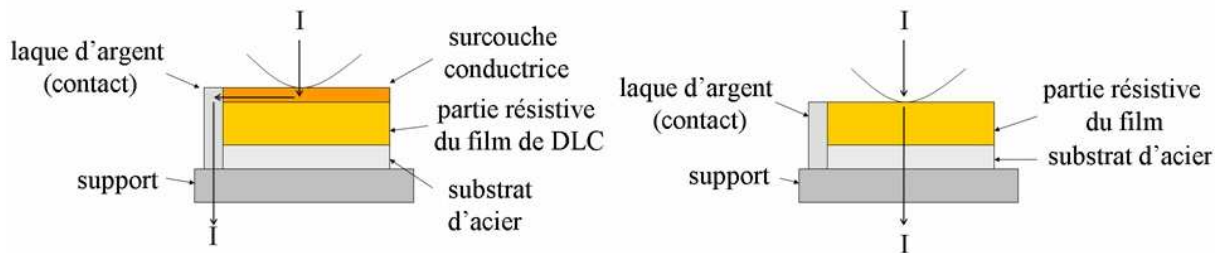


Figure V-5 : représentations schématiques du film de fs-DLC avant et après usure.

Un essai comparable a été réalisé sur des films de DLC élaborés par PECVD [219]. La résistance de contact reste constante pendant les 1000 cycles d'usure. Cela confirme la particularité des films de DLC étudiés dans le cadre de ce travail. Le procédé PECVD fait intervenir des mécanismes de croissance autres que la subplantation [1], ce qui conduit sûrement à une nanostructure de film différente.

## V.2.2 Etude du film de ns-DLC

L'évolution moyenne de la résistance de contact et du frottement lors des 50 premiers cycles d'usure du film de ns-DLC est représentée sur la Figure V-6. Comme le film de fs-DLC, on observe une augmentation de la résistance de contact dès les premiers cycles. La résistance de contact est cependant dès le début bien plus importante que pour le film de fs-DLC, ce qui est cohérent avec les mesures de résistivités présentées au chapitre 4. On peut également remarquer que l'augmentation de résistance est moins importante. Cela peut s'expliquer par la faible différence de résistivité entre l'extrême surface et les couches plus profondes du film, mise en évidence dans le premier paragraphe de ce chapitre.

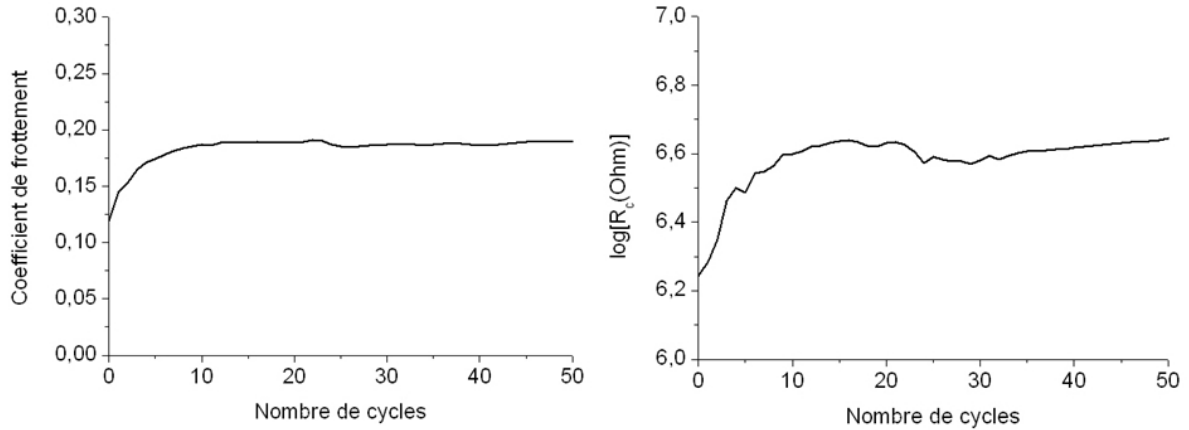


Figure V-6 : évolutions moyennes du coefficient de frottement et de la résistance de contact du film de ns-DLC en fonction du nombre de cycles.

### V.2.3 Discussion

L'interprétation des résultats abordée plus haut peut s'avérer plus délicate si on prend en compte la formation d'une couche de transfert (tribofilm [2]) entre le film et la bille. On peut supposer que l'augmentation de résistance est due à la formation d'un tribofilm plus résistif que le film de DLC. Or, le tribofilm possédant une structure graphitique désordonnée [2,220,221], et donc relativement conductrice, la résistance de contact devrait diminuer lors de l'usure. Cependant, la composition du tribofilm dépendrait également de la contreface utilisée [2]. Celle-ci est composée d'acier inoxydable. La formation de composés relativement isolants, tels que des oxydes de fer, dans le tribofilm pourrait expliquer cette augmentation de résistance. L'augmentation progressive de l'épaisseur du tribofilm pourrait également influencer la mesure de la résistance de contact. En effet, la résistance est proportionnelle à l'épaisseur traversée par le courant.

Un tribofilm permet d'obtenir un coefficient de frottement stable et bas [219]. Que ce soit pour le film de ns-DLC ou de fs-DLC, le coefficient de frottement lors des 50 premiers cycles n'a pas encore atteint son minimum. Ce qui suggère que le tribofilm est en cours de formation lors des premiers cycles d'usure. Dans le cas du fs-DLC, la résistance de contact devient relativement stable avant le coefficient de frottement. Tout cela suggère que la variation de résistance de contact n'est pas due exclusivement à la formation du tribofilm. Dans le cas contraire, l'évolution du coefficient de frottement ne s'accompagnerait pas d'une modification du tribofilm puisque la résistance de contact devient rapidement stable.

On peut également supposer la formation de débris non conducteurs, tels que des oxydes, à l'interface. Or la stabilité de la résistance de contact et l'évolution régulière du coefficient de frottement ne vont pas dans ce sens [219]. De nombreux débris sont formés lors de l'usure mais la majorité d'entre eux sont écartés sur les cotés lors du passage de la bille (cf. chapitre 4).



### V.3 Analyse par résiscope

L'hypothèse d'une surcouche moins résistive retirée lors de l'usure pourrait être vérifiée par résiscope. En effet, cet appareil permet d'effectuer une cartographie de la résistance de contact entre une pointe conductrice et la surface du film (cf. chapitre 2). On devrait donc observer une différence de résistance avant et après usure. Afin de vérifier cette hypothèse, la surface du film de fs-DLC a été analysée avant et après le passage de la bille.

Les images de topographie présentées dans ce paragraphe sont brutes. Les artefacts inhérents à l'acquisition de l'image (lignes et sauts de pointe) y sont donc présents.

Les images du film de ns-DLC ne sont pas présentées car la couche est trop résistive et nécessite l'utilisation de tensions de polarisation pouvant la détériorer.

#### V.3.1 Analyse avant usure du film de fs-DLC

La Figure V-7 présente les images du film de fs-DLC obtenues hors traces d'usure. Comme vu lors de l'analyse AFM du chapitre 3, quelques aspérités sont présentes. Le film de fs-DLC est relativement épais (500 nm). Les aspérités sont donc sans doute dues à la croissance du film, la rugosité augmentant avec l'épaisseur [100].

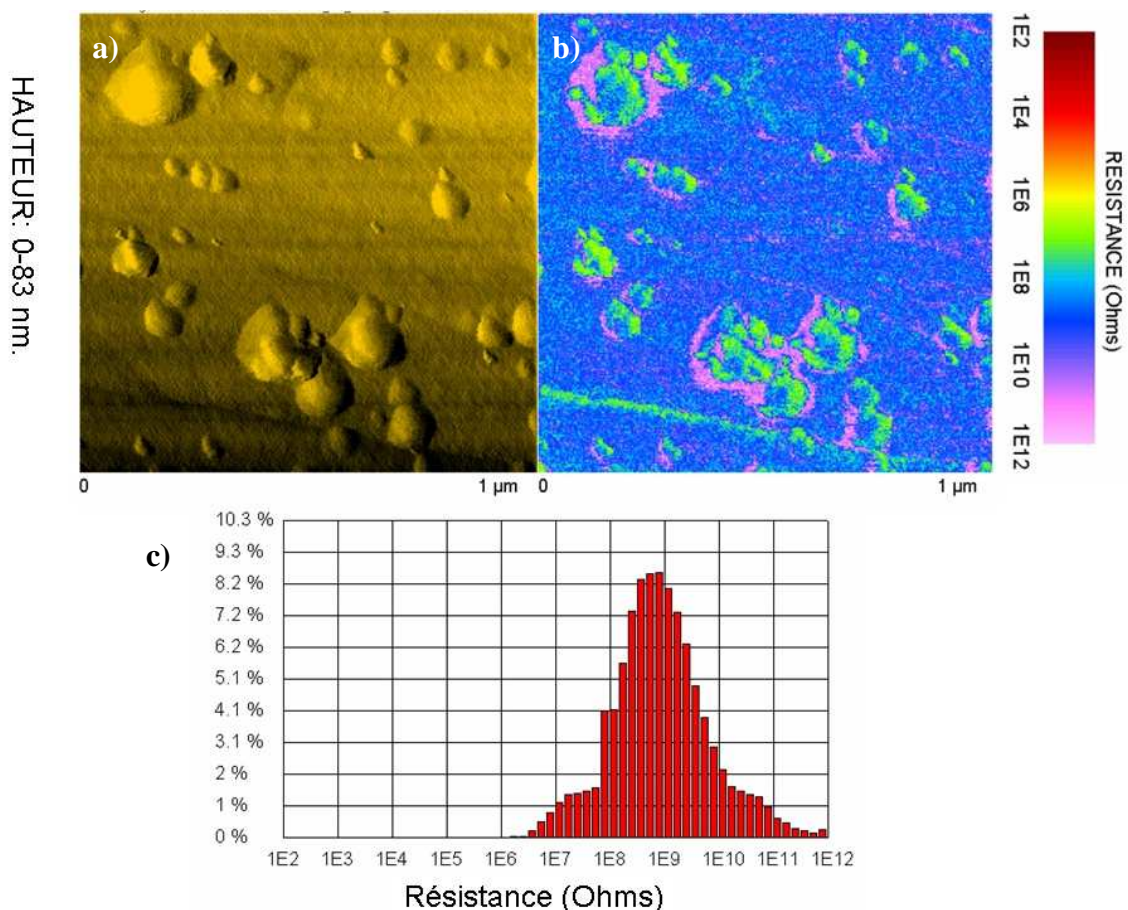


Figure V-7 : image topographique (a) et résiscope (b) de la couche de fs-DLC acquise hors trace d'usure. Histogramme de répartition de la résistance (c).

L'image résiscope est hétérogène. La surface du film de fs-DLC semble constituée d'un film relativement homogène en résistance ( $\sim 10^9$  Ohms), parsemé d'aspérités présentant

une résistance hétérogène spatialement. Les aspérités présentent des zones de plus haute ( $\sim 10^{11}$  Ohms) et de plus faible ( $\sim 10^7$  Ohms) résistance. Ces variations de résistance sont dues soit à une réelle variation locale de résistivité soit à des effets topographiques.

Quelle que soit la nature du contact électrique entre la pointe et le DLC (ohmique, type diode Schottky, etc.), on peut toujours considérer que la résistance de contact mesurée est inversement proportionnelle à l'aire de contact. Hors, cette aire varie lorsque la surface balayée présente des changements de pente (cf. Figure V-8). Il est nécessaire de tenir compte de cet effet lors de l'interprétation des images résiscope. Cependant les variations de résistance observées entre la surface du film et les aspérités sont de deux ordres de grandeur ( $10^7$  à  $10^9$  Ohms) avec une amplitude de variation maximale de quatre ordres de grandeur ( $10^7$  à  $10^{11}$  Ohms). Une variation du même ordre de grandeur de l'aire de contact est improbable, l'effet topographique ne peut pas être invoqué pour l'interprétation de ces images.

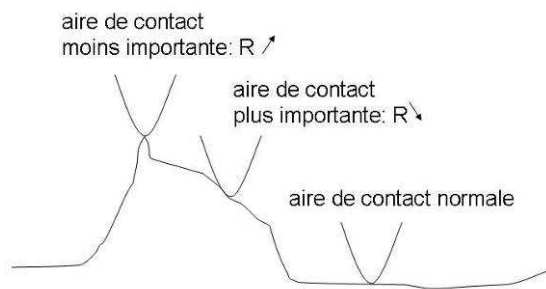


Figure V-8 : représentations schématique des types de contact entre la sonde du résiscope et la surface balayée.

Si on considère que les variations de résistance sont réelles, cela implique que la surface est hétérogène en résistance, contrairement à ce que laissent penser les autres analyses. En effet, la subplantation [1] est un phénomène homogène en surface et n'explique pas ces hétérogénéités. Il pourrait donc s'agir d'incrustation de nanoparticules de nature graphitique.

### V.3.2 Analyse après usure du film de fs-DLC

La Figure V-9 montre une image de résistance de contact représentative de la couche DLC après frottement (10 cycles) avec une bille d'acier.

L'image résiscope après frottement montre que les zones de faible résistance (couleur verte sur la Figure V-7) occupent moins de surface. Cela se remarque sur l'histogramme qui ne présente plus de pic vers  $10^7$  Ohms et montre un second pic situé vers  $10^{11}$  Ohms.

L'image SEM (cf. Figure V-10) de la trace d'usure montre la présence de débris concentrée sur les aspérités. D'après l'analyse élémentaire par EDX de la surface (cf. Figure V-11), ces fragments sont constitués d'oxyde de fer. Il y a donc eu un transfert de l'oxyde de fer provenant de la bille sur les aspérités. Ces oxydes sont très résistifs et leur présence est susceptible d'expliquer l'augmentation de résistivité en surface de la couche. La présence localisée des débris peut s'expliquer de deux façons.

Les efforts mécaniques sont concentrés sur les aspérités. Celles-ci constituent donc une zone privilégiée pour les transferts de matière dus à l'abrasion. La bille d'acier étant moins dure que le DLC, l'abrasion a lieu préférentiellement sur la bille.

La seconde possibilité fait intervenir des phénomènes d'adhésion. Le recouvrement important d'orbitales moléculaires (partage d'électrons) favorise l'adhésion entre deux surfaces. Les aspérités étant moins résistives que le reste de la surface, on peut considérer

qu'elles possèdent davantage de liaisons hybridées  $sp^2$  (liaison  $\pi$  délocalisée). Dans ce cas, l'adhésion avec le métal est augmentée dans ces zones [222].

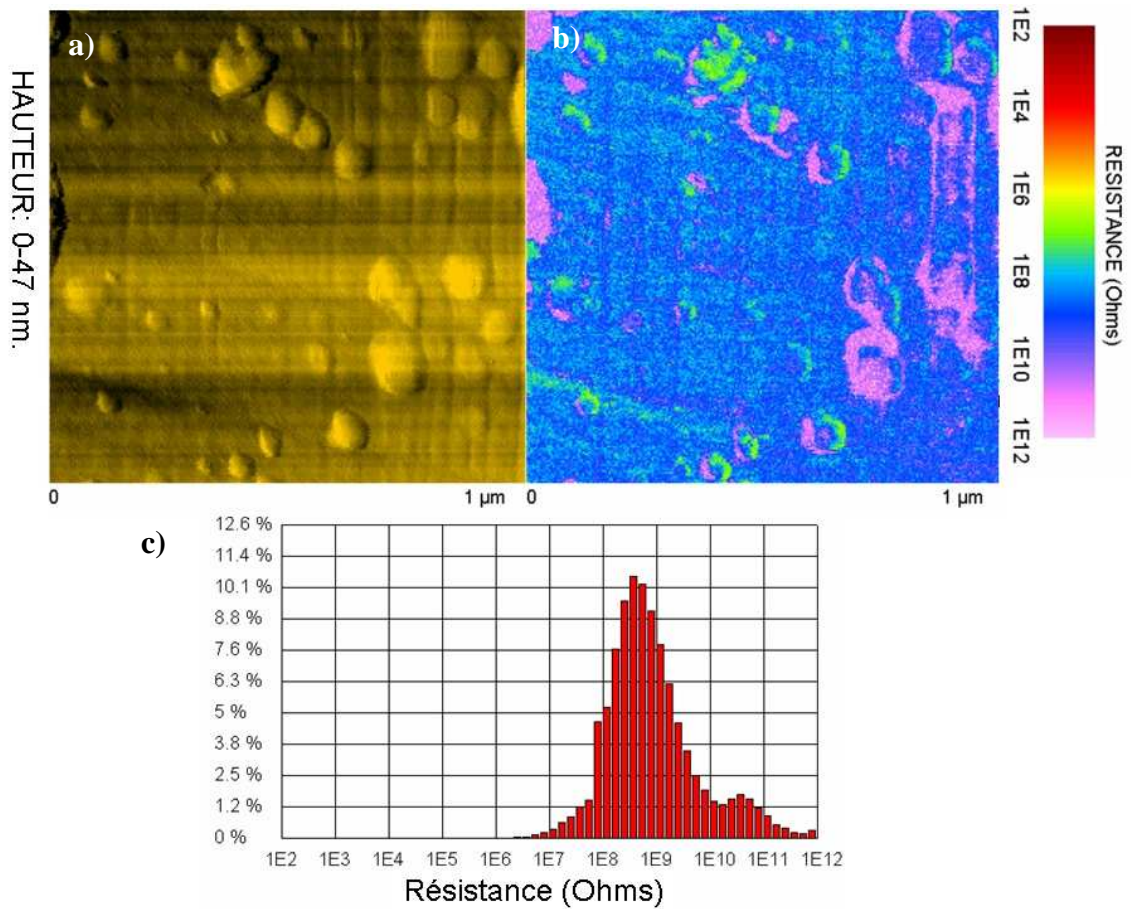


Figure V-9 : image topographique (a) et résiscope (b) de la couche de fs-DLC acquise sur la trace d'usure (après 10 cycles). Histogramme de répartition de la résistance (c).

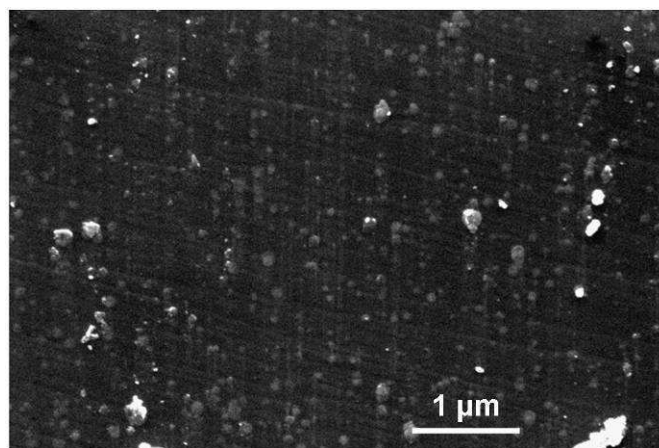


Figure V-10 : image SEM de la zone de frottement après un cycle.



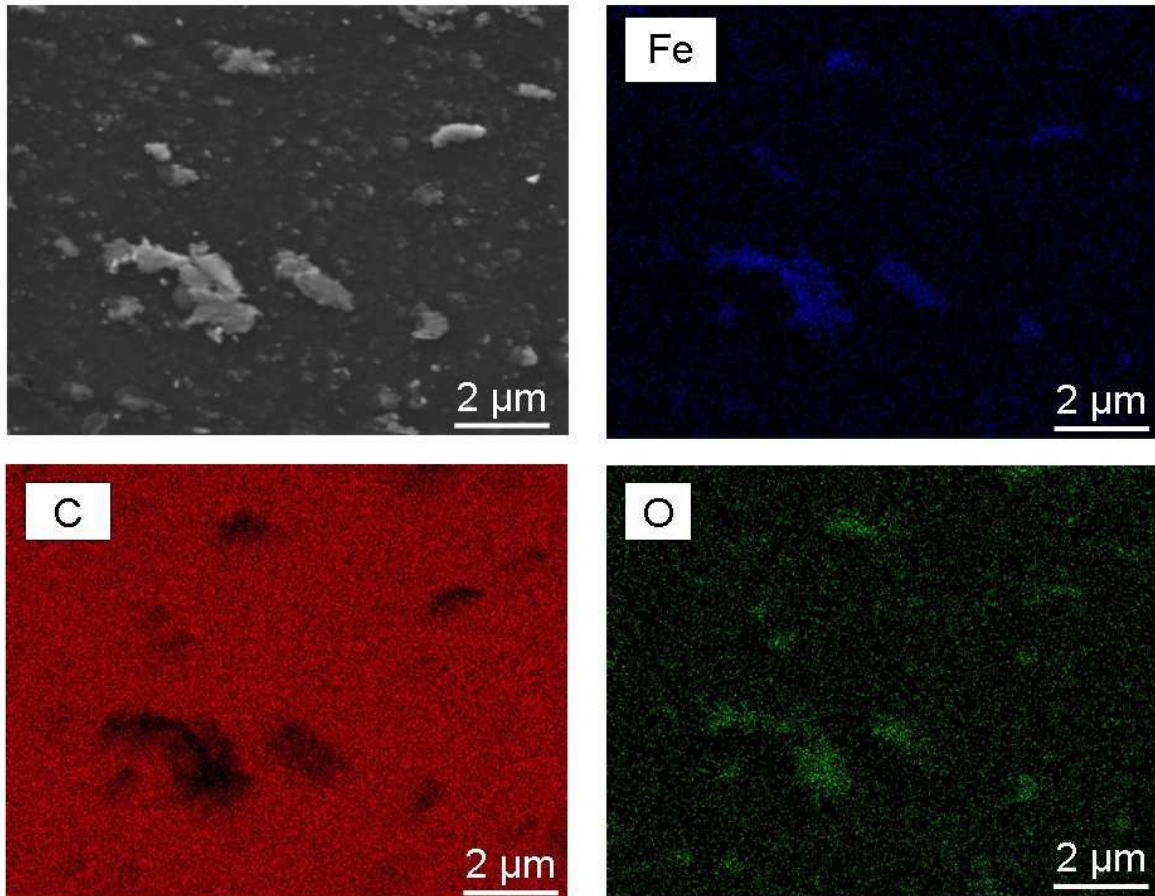


Figure V-11 : image SEM de la zone de frottement après un cycle et images EDX filtrées associées.

Pour vérifier ces hypothèses, d'autres tests de frottement sont envisagés. Pour vérifier le rôle de l'adhésion, des essais de frottement sont prévus avec des billes constituées de matériaux différents de l'acier. Une analyse résiscope après suppression de la couche superficielle du DLC par RIE a également été effectuée.

### V.3.3 Comparaison des films après RIE

Afin de comparer la résistance de contact des films avec et sans couche superficielle, une analyse résiscope a été réalisée après décapage ionique. La Figure V-12 présente les images topographiques et résiscope avant et après avoir enlevé environ 70 nm de film.

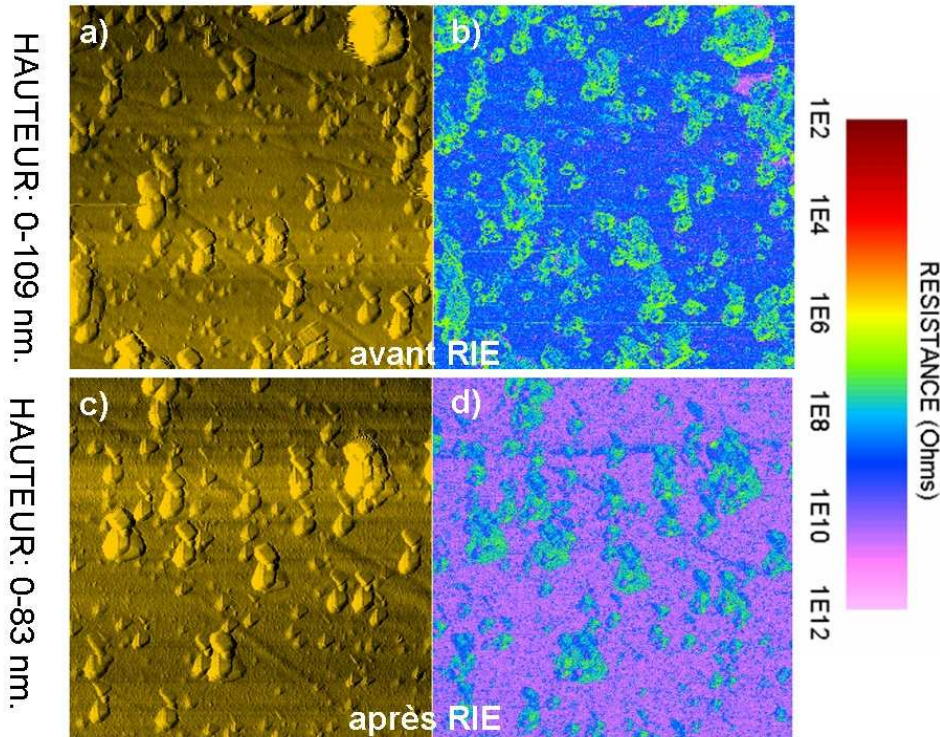


Figure V-12 : images topographiques (a et c) et résiscope (b et d), acquises sur une zone de fs-DLC de 2  $\mu\text{m}$  de côté, avant et après RIE.

On observe une nette augmentation de la résistance en dehors des aspérités. La majorité de la surface analysée est devenue au moins deux ordres de grandeur plus résistive. Les aspérités apparaissent toujours moins résistives et hétérogènes en résistance, comme sur la Figure V-7.

La Figure V-13 montre la répartition de la résistance avant et après décapage RIE. Un pic situé entre  $10^{10}$  et  $10^{11}$  Ohms apparaît après RIE. Ce résultat va dans le sens de la suppression d'une couche moins résistive lors du décapage.

La résistance de surface après RIE est plus importante que celle après frottement. Les 10 cycles de frottement ne semblent donc pas suffisants pour atteindre les niveaux les plus résistifs du film.

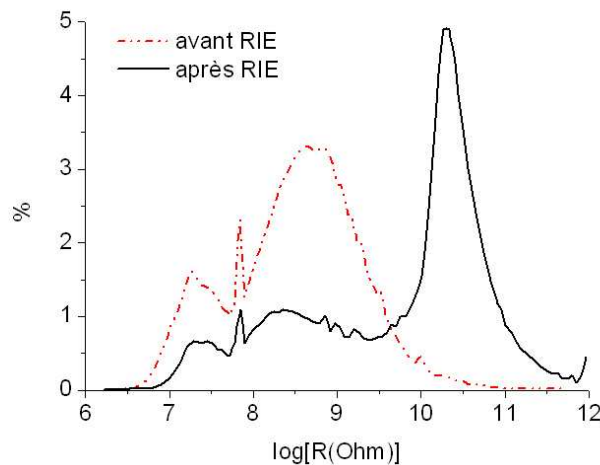


Figure V-13 : histogramme de répartition de la résistance (les données sont moyennées sur 7 images après RIE et 4 images avant)

### V.3.4 Conclusion

Le film de fs-DLC présente une surface homogène en résistance, parsemée d'aspérités hétérogènes. La surface après usure présente des débris d'oxyde de fer s'accumulant sur les aspérités. Ces débris peuvent être à l'origine des zones de forte résistance sur l'image résiscope des traces après usure. Leur localisation près des aspérités est sans doute due à la concentration des efforts mécaniques sur ceux-ci et à des effets d'adhésion.

Le décapage RIE de la surface permet d'augmenter la résistance d'environ deux décades, ce qui confirmerait la présence d'une surcouche moins résistive en surface. La résistance de contact des aspérités ne varie pas, ce qui indique une nature homogène en volume. Il s'agit donc peut-être de nanoparticules graphitiques au vu de leur faible résistance électrique.

## V.4 Discussion et Conclusion

Les mesures électriques ont mis en évidence la nature hétérogène des films de DLC. Le film de fs-DLC, notamment, présente une surcouche dont la résistivité a été évaluée au minimum à 30 Ohm.cm, soit 4,5 fois moins que la résistivité globale du film. Le film de ns-DLC présente également une différence de résistivité entre la surface et la partie plus profonde de la couche.

Cette hétérogénéité de résistivité explique l'augmentation de résistance de contact lors des essais tribologiques. Ces essais ont effet montré une augmentation de résistance de contact dès les premiers cycles d'usure. De plus, l'augmentation de résistance est plus importante dans le cas du fs-DLC, ce qui est cohérent avec le résultat des mesures électriques.

L'augmentation de résistance lors des essais de triboscopie est probablement en partie due à la présence de particules d'oxyde de fer provenant de l'usure de la bille. Les images résiscope montrent cependant que les débris ne recouvrent pas toute la surface. La présence d'oxyde de fer seul ne peut donc pas expliquer l'augmentation de résistance.

Les images résiscope mettent en évidence la présence d'aspérités de plus faible résistivité. Leur résistance ne varie pas après décapage, contrairement au reste de la surface. Cela indique une homogénéité en volume qui peut s'expliquer si ce sont des nanoparticules riches en sites  $sp^2$ . Ces nanoparticules sont sûrement des escarbilles créées lors de l'ablation de la cible. En effet, l'ablation de cibles de graphite donne souvent lieu à la formation d'escarbilles, même dans le cas de la PLD fs [95].

Ces résultats ne sont pas tous cohérents avec la structure des films analysée au chapitre 3. L'examen du film de ns-DLC a révélé une structure « graphitique » à l'extrême surface qui pourrait expliquer la différence de résistivité mise en évidence dans le paragraphe 5.1. Ce n'est pas le cas du fs-DLC qui présente une structure homogène avec un taux de sites  $sp^3$  ne variant pas en volume. L'analyse EFTEM n'a pas permis non plus de repérer les nanoparticules graphitiques. Cependant, la surcouche du film de fs-DLC a été mise en évidence par ellipsométrie [78] et, dans le cadre de cette étude, par triboscopie, analyse résiscope et mesures électriques. Ces résultats indiquent que la nature de l'extrême surface du fs-DLC est différente de celle du ns-DLC, ce qui peut s'expliquer par la différence de procédé. En effet, la distribution énergétique des espèces est différente dans le cas de la PLD ns et fs [78].

La non visibilité, sur les images EFTEM, de la surcouche du fs-DLC peut s'expliquer si sa nature est amorphe et de même densité que l'ensemble du film. Cependant, la différence de résistivité ne peut s'expliquer que par une différence structurale et notamment de teneur en sites  $sp^3$ , ce qui se traduit automatiquement par une différence de densité. Cela devrait donc être visible par EFTEM. Peut être qu'un examen minutieux avec une haute résolution énergétique et spatiale permettrait de mieux comprendre la nature de la surcouche du fs-DLC.

D'autres mesures de résistivité en fonction de l'épaisseur du film décapé permettraient également d'estimer son épaisseur et sa résistivité précise.

Finalement, ce chapitre apporte un éclairage nouveau sur la structure des films. Les caractérisations présentées dans ce chapitre ont en effet permis de révéler l'hétérogénéité du film de fs-DLC, ce qui souligne les limites des caractérisations structurales présentées dans le chapitre 3.

## **Conclusion générale**

Les films de DLC présentent des propriétés très attractives et par conséquent sont très étudiés. Durant ces dernières années, il a été tenté d'élargir leurs domaines d'application en dopant ou en alliant le DLC à des hétéroatomes. On peut ainsi obtenir de nouvelles propriétés (fonctionnalisation) ou en améliorer d'autres.

Cette étude se focalise sur les films de DLC dopés au bore élaborés par PLD fs et ns. Le but est d'étudier les potentialités de ces films pour d'éventuelles utilisations dans des capteurs. L'emploi de deux types de laser permet l'étude de deux modes d'incorporation d'hétéroatomes différents : l'ablation en mode ns qui permet une dilution atomique du dopant et l'ablation en mode femtoseconde qui produit généralement des nanoparticules. De plus, les films de DLC dopés au bore élaborés par PLD fs n'ont jamais été étudiés auparavant. L'ablation du bore en mode nanoseconde produit des microparticules qui ne peuvent participer au dopage des films. Cette étude a permis de mettre au point de nouvelles conditions d'ablation afin d'obtenir des films sans microparticules.

La structure de films de DLC dopés a été caractérisée à l'aide d'outils sélectionnés en fonction de la nature des couches. Celles-ci sont complexes car elles contiennent des parties amorphes avec des taux d'hybridation  $sp^3$  variables et difficiles à évaluer. De plus, elles contiennent des éléments légers de masse voisine.

Les analyses SEM et AFM ont révélé la nature nanostructurée des films de fs-DLC dopé. Ceux-ci sont constitués d'une matrice de DLC contenant des nanoparticules de taille allant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. La présence de ces nanoparticules augmente la rugosité des couches. Les films de ns-DLC dopés sont moins rugueux car ils ne contiennent très peu de nanoparticules.

Les structures des films de DLC pur ont été caractérisées par EFTEM, une méthode permettant un examen détaillé de toute l'épaisseur du film grâce à l'emploi de lames FIB. Cette analyse a montré que les films de ns-DLC étaient hétérogènes, contrairement aux films de fs-DLC. Ils présentent notamment à l'extrême surface une surcouche « graphitique » de quelques nanomètres d'épaisseur. La présence de cette surcouche est expliquée par le modèle de subplantation [1] qui implique la formation des liaisons hybridées  $sp^3$  en profondeur, provoquant la formation d'un film moins dense en surface. Cette surcouche n'a pas été mise en évidence directement dans le cas du fs-DLC. L'analyse des plasmons a révélé le caractère hautement adamantin des films de ns-DLC ( $\sim 80\% sp^3$ ) par rapport au film de fs-DLC ( $\sim 50\% sp^3$ ). Cette différence d'hybridation  $sp^3$  a également été mise en évidence par l'examen du seuil d'ionisation du carbone et confirmée par spectroscopie Raman multi longueur d'onde.

L'analyse Raman a montré que les films de fs-DLC et ns-DLC possédaient deux structures différentes. La phase  $sp^2$  du fs-DLC est constituée de cycles et de chaînes désordonnées. Le film de ns-DLC ne contient pas ou peu de cycles et est plus désordonné, les liaisons y sont notamment plus distordues que dans le fs-DLC, ce qui peut expliquer les fortes contraintes compressives inhérentes à ces films.

Les différentes techniques de caractérisation ont montré que l'incorporation apporte quelques modifications structurales. Les analyses EELS et Raman ont notamment montré que le bore entraîne un ordonnancement du DLC qui se traduit par une légère graphitisation. De plus, l'examen des spectres ELNES et XPS révèle la présence de liaisons CB dans les films.



## *Conclusion générale*

Ces liaisons semblent plus nombreuses dans le film de ns-DLC, sans doute à cause de la différence d'incorporation du bore. Cet effet de graphitisation s'explique par le bombardement de nanoparticules que subit le film. La dissipation de l'énergie de ces particules entraînerait une graphitisation du DLC qui est un matériau métastable.

L'examen HRTEM des films de bore a montré que les nanoparticules déposées peuvent être amorphes ou cristallines. De plus, le dépôt de bore par PLD ns semble générer un film cristallin.

L'étude de l'effet du bore sur les propriétés électriques, mécaniques et tribologiques a ensuite été entreprise afin d'évaluer son intérêt pour la fonctionnalisation des films de DLC. La résistivité des films de DLC purs et dopés a été mesurée en fonction de la température afin d'évaluer leur potentialité en tant que thermomètre résistif. Tous les films analysés suivent une loi de conduction de saut à portée variable (VRH), ce qui est habituel pour les matériaux carbonés amorphes. Quel que soit le dopage, la résistivité des films augmente lorsque la température diminue. L'incorporation de bore diminue la résistivité des films. Le film de DLC semble plus sensible que le ns-DLC à l'incorporation du bore puisque pour un même dopage, la résistivité diminue davantage. La résistivité du film de ns-DLC diminue peu avec le dopage. La variation de conductivité plus importante dans le cas du fs-DLC est sûrement due à un effet de graphitisation différent. La fluence choisie pour l'ablation du bore étant relativement faible dans le cas de la PLD ns, les particules éjectées sont moins énergétiques. De plus, les nanoparticules sont beaucoup plus nombreuses dans le cas de la PLD fs. Le film de ns-DLC est donc exposé à un bombardement moins intense lors du dopage.

La sensibilité des films à la température a été évaluée en calculant leur coefficient de résistance en température. Les films de DLC purs et dopés se sont révélés compétitifs voire meilleurs que les matériaux habituellement utilisés en tant que thermomètre résistif.

Les propriétés des films de DLC sont cohérentes avec les mesures mécaniques. Le film le plus résistif (ns-DLC) est également le plus dur ( $\sim 50$  GPa) et le plus rigide ( $\sim 500$  GPa). Le film de fs-DLC est moins dur ( $\sim 16$  GPa) et moins rigide ( $\sim 280$  GPa), en cohérence avec sa plus faible teneur en liaisons hybridées  $sp^3$  ( $\sim 40\%$ ).

Le niveau de contraintes des films a également été évalué en exploitant leur relaxation qui se traduit par un décollement du film selon un motif sinusoïdal. Les films de fs-DLC se sont révélés moins contraints que les films de ns-DLC, en accord avec les mesures Raman indiquant une distorsion des liaisons plus importante. De plus, les films de bore pur déposés par PLD ns se révèlent plus contraints que le film de ns-DLC, ce qui peut expliquer l'augmentation de contraintes dans le film de ns-DLC dopé. A l'inverse, le dopage diminue les contraintes du film de fs-DLC, sans doute à cause de l'ordonnancement du DLC, et donc la relaxation, causé par le bombardement des nanoparticules de bore.

Les propriétés tribologiques de films de DLC purs et dopés ont été évaluées avec des essais de triboscopie, c'est-à-dire la mesure simultanée du coefficient de frottement et de la résistance de contact lors du frottement d'une bille d'acier sur le film de DLC. Ces essais ont montré qu'après 1000 cycles d'usure, les films de DLC purs, quel que soit le laser utilisé, présentent le même coefficient de frottement ( $\sim 0,1$ ). L'incorporation de bore dans le film de fs-DLC augmente le frottement lors des premières centaines de cycles d'usure mais le coefficient de frottement reste autour de 0,1 après 1000 cycles. Le bore semble rendre le film de ns-DLC moins résistant au test de frottement car aucun essai n'a permis d'arriver à plus de 50 cycles sans décohésion. Cela est sans doute causé par les plus fortes contraintes compressives du film. Les films testés ne présentent pas la même résistance de contact en début d'essai. Le film de ns-DLC possède une plus forte résistance de contact que le film de fs-DLC, comme le laissent supposer les mesures de résistivité.

## Conclusion générale

Les essais se distinguent également par une forte augmentation de la résistance de contact lors des premiers cycles d'usure. Cette variation peut être imputée soit à la formation d'un tribofilm isolant soit à l'abrasion de l'extrême surface plus conductrice du DLC. Une analyse SEM de la surface après 1 cycle de frottement a montré que des débris d'oxyde de fer parsemaient la surface DLC. La surface n'est pas recouverte entièrement. L'oxyde de fer seul ne peut donc pas expliquer l'augmentation de conductivité.

La résistivité des films de DLC a été mesurée après et avant un décapage ionique (RIE) ayant retiré les premières dizaines de nanomètres des couches. Les mesures ont mis en évidence le caractère hétérogène en résistivité des films, surtout dans le cas du fs-DLC qui est constitué d'une surcouche plus conductrice. Cette surcouche explique l'augmentation de la résistance de contact lors de l'usure en supposant que les premiers cycles permettent de retirer la couche la plus conductrice, et par conséquent la moins dure, du film.

La différence de résistivité entre la surface et les niveaux plus profonds du film de fs-DLC ont également été mis en évidence par résiscope, technique qui permet de constituer la cartographie de la résistance de contact d'une surface. Le fs-DLC a ainsi révélé une surface beaucoup plus résistive en profondeur qu'en surface. Cependant, cette hétérogénéité n'a pas été observée directement par EFTEM pour le film de fs-DLC. Les résultats sont plus cohérents avec l'analyse du ns-DLC dont l'extrême surface présente une surcouche « graphitique ».

Les films de DLC élaborés par PLD ns et fs sont finalement très différents de par leur structure et leurs propriétés. Malgré toutes les caractérisations effectuées, le film de fs-DLC présente encore quelques mystères, qui requerraient une analyse plus approfondie.

Les prochaines études permettront de mieux connaître les propriétés de ces films. Plusieurs orientations sont envisagées :

- Il est notamment prévu de mesurer le niveau de contraintes des couches au moyen de nanopoutres (cf. chapitre 4). En effet, le dépôt d'un mince film de DLC déforme les nanopoutres sous l'effet des contraintes compressives. Ainsi, en mesurant leur déformation, il est possible d'estimer les contraintes du film. L'optimisation de la géométrie de celles-ci pour les mesures est en cours.
- L'investigation des propriétés thermiques est également à l'étude. La conductivité thermique des films de DLC va être mesurée avec la technique  $3\omega$  [223]. Cette technique permet en effet l'estimation de la conductivité thermique via la mesure de l'élévation de température induite par le passage d'un courant de fréquence  $\omega$ . La mise au point du dispositif de mesure est en cours.
- Les films DLC ont été très étudiés en fonction des paramètres d'élaboration tels que la fluence, la durée d'impulsion et la longueur d'onde du laser. Les récents travaux du laboratoire vont maintenant permettre des études en modifiant directement la forme de l'impulsion temporelle du laser femtoseconde [92]. Il pourrait être notamment possible, grâce à l'optimisation du profil temporel de l'impulsion, de favoriser la génération d'ions par rapport à d'autres espèces produites lors de l'ablation. Cela pourrait permettre dans le cas du carbone de contrôler l'énergie des espèces et ainsi d'augmenter la teneur en sites  $sp^3$  des couches. De nouveaux types de films pourraient être ainsi produits. Le contrôle de l'impulsion pourrait également être utile pour le dopage. Peut être qu'il sera possible de mieux contrôler la génération des nanoparticules, voire de contrôler leur taille de façon précise. Cela ouvre la voie pour

### *Conclusion générale*

l'étude des films de DLC purs et dopés en fonction de nombreux nouveaux paramètres, dont l'effet n'a pas encore été exploré.

## Bibliographie

- <sup>1</sup> J. Robertson, *Diamond-Like amorphous carbon*, Materials Science and Engineering R 37 (2002) 129-281.
- <sup>2</sup> A. Grill, *Tribology of diamond-like carbon and related materials: an updated review*, Surface and Coatings Technology 94-95 (1997) 507-513.
- <sup>3</sup> A. Erdemir, O. L. Eryilmaz, and G. Fenske, *Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties*, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 1987-1992.
- <sup>4</sup> Zh.Q. Yao, P. Yang, N. Huang, H. Sun, J. Wang, *Structural, mechanical and hydrophobic properties of fluorine-doped diamond-like carbon films synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition (PIII-D)*, Applied Surface Science 230 (2004) 172.
- <sup>5</sup> C. Godet and J. P. Kleider, *Disorder and localization in bandtail hopping transport: experiments and concepts*, J Mater Sci: Mater Electron 17 (2006) 413-426.
- <sup>6</sup> H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes*, Noyes Publications.
- <sup>7</sup> A.C. Ferrari, *Diamond-like carbon for magnetic storage disks*, Surface and Coatings Technology 180-181 (2004) 190-206.
- <sup>8</sup> Business Wire, 14/04/1998.
- <sup>9</sup> R. Hauert, *An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications*, Tribol. Int. 37 (2004) 991
- <sup>10</sup> R. Hauert, *A review of modified DLC coatings for biological applications*, Diamond Relat. Mater. 12 (2003) 583-589.
- <sup>11</sup> J. K. Luo, A. J. Flewitt, S. M. Spearing, N. A. Fleck and W. I. Milne, *Normally closed microgrippers using a highly stressed diamond-like carbon and Ni bimorph structure*, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5748
- <sup>12</sup> C. Casiraghi, J. Robertson, and A. C. Ferrari, *Diamond-Like Carbon for data and beer storage*, Materials Today 10, 1-2.
- <sup>13</sup> A. Masood, M. Aslam, M. A. Tamor and T. J. Potter, *Synthesis and electrical characterization of boron-doped thin diamond films*, Applied Physics Letters 61 (15) (1992) 1832-1834.
- <sup>14</sup> K. Shirai, A. Masago, and H. Katayama-Yoshida, *High-pressure properties and phase diagram of boron*, phys. stat. sol. (b) 244, No. 1 (2007) 303-308.
- <sup>15</sup> A. Masago, K. Shirai, and H. Katayama-Yoshida, *Crystal stability of  $\alpha$ - and  $\beta$ -boron*, Phys. Rev. B 73 (2006) 104102.
- <sup>16</sup> Michiel J. van Setten, Matthé A. Uijtewaald, Gilles A. de Wijs and Robert A. de Groot, *Thermodynamic Stability of Boron: The Role of Defects and Zero Point Motion*, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 2458-2465.
- <sup>17</sup> S. Shang, Y. Wang, R. Arroyave, and Z-K. Liu, *Phase stability in  $\alpha$ - and  $\beta$ -rhombohedral boron*, Phys. Rev. B 75 (2007) 092101.
- <sup>18</sup> A. R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Yanzhang Ma, Yanming Ma, Colin W. Glass, Zhenxian Liu, Tony Yu, Oleksandr O. Kurakevych and Vladimir L. Solozhenko, *Ionic high-pressure form of elemental boron*, Nature 457 (2009) 863.
- <sup>19</sup> J. L. Hoard and A. E. Newkirk, *An Analysis of Polymorphism in Boron Based upon X-Ray Diffraction Results*, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 70-76.
- <sup>20</sup> M. Kobayashi, *Structure of amorphous boron*, Journal of materials science 23 (1988) 4392-4398.
- <sup>21</sup> K. Shirai and M. F. Thorpe, *Vibrations of icosahedron-based networks: Application to amorphous boron*, Phys. Rev. B 55 (1997) 12244.
- <sup>22</sup> O. Madelung, U. Rössler and M. Schulz, *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter, Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*, Springer-Verlag.
- <sup>23</sup> M. Fujimori, T. Nakata, T. Nakayama, E. Nishibori, K. Kimura, M. Takata, and M. Sakata, *Peculiar Covalent Bonds in  $\alpha$ -Rhombohedral Boron*, Physical Review Letters 82 (1999) 4452.
- <sup>24</sup> B. Callmer, *An Accurate Refinement of the  $\beta$ -Rhombohedral Boron Structure*, Acta Cryst. B33 (1977) 1951-1954.
- <sup>25</sup> J. L. Hoard, S. Geller, R. E. Hughes, *On the structure of elementary boron*, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 1892.
- <sup>26</sup> M. Vlasse, R. Naslain, J. S. Kasper and K. Ploog, *Crystal structure of tetragonal boron related to  $\alpha$ -AlB<sub>12</sub>*, J. Solid State Chem. 28 (1979) 289.
- <sup>27</sup> C. L. Beckel, Y. Mohammad, M. Z. Fuka, Raja, S. Y. and L. Ning, *Lattice vibrations of the icosahedral solid  $\alpha$ -boron*, Physical Review B 44 (1991) 2535.
- <sup>28</sup> D. B Sullenger, C. H. L Kennard, Sci. Am. 215 (1966) 96-107.

- <sup>29</sup> M. I. Eremets, V. V. Struzhkin, H.-k. Mao and R. J. Hemley, *Superconductivity in Boron*, Science 293 (2001) 272
- <sup>30</sup> V.L. Solozhenko, O. O. Kurakevych, D. Andrault, Y. Le Godec and M. Mezouar, *Ultimate Metastable Solubility of Boron in Diamond: Synthesis of Superhard Diamondlike BC<sub>5</sub>*, Physical Review Letters 102 (2009) 015506.
- <sup>31</sup> J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, *Superconductivity at 39 K in magnesium diboride*, Nature , 410 (2001) 63-64.
- <sup>32</sup> H. Zhang , Q. Zhang, J. Tang and L. Qin, *Single-Crystalline LaB<sub>6</sub> Nanowires*, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 2862-2863.
- <sup>33</sup> V.L. Solozhenko, *On the Hardness of a New Boron Phase, Orthorhombic  $\gamma$ B28*, Journal of superhard materials 30 (2008) 428-429.
- <sup>34</sup> C. Donnet and A. Erdemir, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films*, Springer
- <sup>35</sup> J.C. Angus and C.C. Hayman, *Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases*, Science 241 (1988) 913.
- <sup>36</sup> C. Kittel, in: Dunitz (Ed.) *Physique de l'état solide* (1983).
- <sup>37</sup> B. Bhushan, *Chemical, mechanical and tribological characterization of ultra-thin and hard amorphous carbon coatings as thin as 3.5 nm: recent developments*, Diamond and Related Materials 8 (1999) 1985–2015.
- <sup>38</sup> M.I. Katsnelson, *Graphene: carbon in two dimensions*, Mater. Today 10 (1–2) (2007) 20.
- <sup>39</sup> H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *C<sup>60</sup>: Buckminsterfullerene*, Nature 318 (1985) 162–163.
- <sup>40</sup> S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature 345 (1991) 56.
- <sup>41</sup> J. Robertson, *Electronic and atomic structure of diamond-like carbon*, Semicond. Sci. Technol. 18 (2003) S12–S19.
- <sup>42</sup> J.E. Field, *Properties of diamond*, Academic Press, London, 1993.
- <sup>43</sup> Schmellenmeier H. *Exp Technik Physik* 1 (1954).49
- <sup>44</sup> A. Grill, *Diamond-like carbon: state of the art*, Diamond Rel. Mater. 8 (1999) 428.
- <sup>45</sup> M. Weiler, K. Lang, E. Li and J. Robertson, *Deposition of tetrahedral hydrogenated amorphous carbon using a novel electron cyclotron wave resonance reactor*, Applied Physics Letters 72 (1998) 1314.
- <sup>46</sup> B. Meyerson and F. W. Smith, *Chemical modification of the electrical properties of hydrogenated amorphous carbon films*, Solid State Commun. 34 (1980) 531.
- <sup>47</sup> T. Soga, T. Kokubu, Y. Hayashi and T. Jimbo, *Effect of rf power on the photovoltaic properties of boron-doped amorphous carbon/n-type silicon junction fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Thin Solid Films 482 (2005) 86.
- <sup>48</sup> Z.Q. Ma and B.X. Liu, *Boron-doped diamond-like amorphous carbon as photovoltaic films in solar cell*, Solar Energy Materials & Solar Cells 69 (2001) 339-344.
- <sup>49</sup> J. Podder, M. Rusop, T. Soga and T. Jimbo, *Boron doped amorphous carbon thin films grown by r.f. PECVD under different partial pressure*, Diamond Rel. Mater. 14 (2005) 1799-1804.
- <sup>50</sup> Xiao-Ming He, M. Hakovirta and M. Nastasi, *Structure and properties of fluorine and boron co-alloyed diamond-like carbon films*, J. Phys.: Condens. Matter 16 (2004) 8713-8724.
- <sup>51</sup> C. A. Freyman, Y. Chena and Y. Chung, *Synthesis of carbon films with ultra-low friction in dry and humid air*, Surface and Coating Technology 201 (2006), 164-167.
- <sup>52</sup> M. Balden, B.T. Ciecwa, I. Quintana, E. de Juan Pardo, F. Koch, M. Sikora and B. Dubiel, *Metal-doped carbon films obtained by magnetron sputtering*, Surface and Coating Technology 200 (2005), 413-417.
- <sup>53</sup> G. J. Kovacs, A. Koos, G. Bertoni, G. Safran, O. Geszti, V. Serin, C. Colliex and G. Radnoczi, *Structure and spectroscopic properties of C-Ni and CN<sub>x</sub>-Ni nanocomposite films*, Journal of Applied Physics 98 (2005) 034313
- <sup>54</sup> C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, H.C. Hofsäuss, R.G. Downing, G.P. Lamaze, *Conduction processes in boron- and nitrogen-doped diamond-like carbon films prepared by mass-separated ion beam deposition*, Diamond Rel. Mater. 4 (1995) 666.
- <sup>55</sup> I. Gerhards, C. Ronning, U. Vetter, H. Hofsäuss, H. Gibhardt, G. Eckold, Q. Li, S. T. Lee, Y. L. Huang and M. Seibt, *Ion beam synthesis of amorphous carbon thin films containing metallic nanoclusters*, Surface and Coating Technology 158-159 (2002), 114-119.
- <sup>56</sup> M. Chhowalla, J. Robertson, C. W. Chen, S. R. P. Silva, C. A. Davis, G. A. J. Amaratunga and W. I. Milne, *Influence of ion energy and substrate temperature on the optical and electronic properties of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films*, J. Appl. Phys. 81 (1997) 139.
- <sup>57</sup> P.J. Fallon, V.S. Veerasamy, C.A. Davis, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, J. Koskinen, *Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy*, Phys. Rev. B 48 (1993) 4777.
- <sup>58</sup> M.C. Polo, J. L. Andújar, A. Hart, J. Robertson, W. I. Milne, *Preparation of tetrahedral amorphous carbon films by filtered cathodic vacuum arc deposition*, Diamond Rel. Mater. 9 (2000) 663.

- <sup>59</sup> Y. Chang, D. Wang, W. Wu, *Catalysis effect of metal doping on wear properties of diamond-like carbon films deposited by a cathodic-arc activated deposition process*, Thin Solid Films 420-421 (2002) 241-247.
- <sup>60</sup> J. Frohlingdorf, W. Zander and B. Stritzker, *Single-step preparation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superconducting thin films by laser ablation*, J. Less-Comm. Met. 151 (1989) 407-411
- <sup>61</sup> M. Schreiber, *Deposition of high temperature superconducting films by physical and chemical methods*, J. Crys. Growth 109 (1991) 392-400.
- <sup>62</sup> C. Champeaux, P. Marchet, J. Aubreton, J.-P. Mercurio and A. Catherinot, *In situ growth of YBaCuO superconducting thin films by excimer laser ablation: influence of deposition and cooling parameters*, Applied Surface Science 69 (1993) 335-339.
- <sup>63</sup> D. B. Chrisey and G.K. Hubler, *Pulsed laser deposition of thin films*, John Wiley & Sons, Inc. (1994). 613 pages. ISBN 0-471-5928-8.
- <sup>64</sup> J. Cheung and J. Horwitz, *Pulsed Laser Deposition History and Laser-Target Interactions*, Mater. Res. Soc. Bull., 2 (1992), 30.
- <sup>65</sup> S.R. Foltyn et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 191 (1990), 205.
- <sup>66</sup> A. Lenk, B. Schultrich, T. Witke and H. -J. Weiß, *Energy and particle fluxes in PLD processes*, Applied Surface Science 109-110 (1997) 419-423.
- <sup>67</sup> R. Kelly and A. Miotello, *Comments on explosive mechanisms of laser sputtering*, Applied Surface Science 96-98 (1996) 205-212.
- <sup>68</sup> A. Peterlongo, A. Miotello and R.Kelly, *Laser-pulse sputtering of aluminum: Vaporization, boiling, superheating, and gas-dynamic effects*, Phys. Rev. E. 50 (1994) 4716.
- <sup>69</sup> B. Angleraud, F. Garrelie, F. Tétard and A. Catherinot, *Study of particles ejected after pulsed laser ablation of a graphite target*, Appl. Surf. Sci., 138-139 (1999) 507-511.
- <sup>70</sup> J.-L. Hsu, C. Sun, H. Cheng, F. Chuang, C. Tsai and W. Wang, *Annealing effect on the electron field emission characteristics of pulsed laser deposited diamond-like carbon films on glass substrates*, Applied Surface Science 142 (1999) 510-515.
- <sup>71</sup> A. Hu, I. Alkhesho, W. W. Duley and H. Zhou, *Cryogenic graphitization of submicrometer grains embedded in nanostructured tetrahedral amorphous carbon films*, Journal of applied physics 100 (2006) 084319.
- <sup>72</sup> Y. Miyajima, J.M. Shannon, S.J. Henley, V. Stolojan, D.C. Cox and S.R.P. Silva, *Electrical conduction mechanism in laser deposited amorphous carbon*, Thin Solid Films 516 (2007) 257-261.
- <sup>73</sup> K. Yamamoto, Y. Koga, S. Fujiwara, F. Kokai, R.B.Heimann, *Dependence of the  $sp^3$  bond fraction on the laser wavelength in thin carbon films prepared by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. A 66 (1998) 115-117.
- <sup>74</sup> A.A. Voevodin and M.S. Donley, *Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review*, Surface and Coatings Technology 82 (1996) 199-213.
- <sup>75</sup> H.-S. Jung, H.-H. Park, S. S. Pang, S. Y. Lee, *The investigation of thermal effect on the properties of pulsed laser deposited diamond-like carbon films*, Thin Solid Films 332 (1998) 103-108.
- <sup>76</sup> F. Balon, V. Stolojan, S.R.P. Silva, M. Michalka, A. Kromka, *Diamond-like carbon thin films for high-temperature applications prepared by filtered pulsed laser deposition*, Vacuum 80 (2005) 163-167.
- <sup>77</sup> K. Mohan Kant, N. Mahipal Reddy, N. Rama, K Sethupathi and M S Ramachandra Rao, *Electrical transport and morphological study of PLD-grown nanostructured amorphous carbon thin films*, Nanotechnology 17 (2006) 5244-5247.
- <sup>78</sup> T. Katsuno, C. Godet, J.C. Orlianges, A.S. Loir, F. Garrelie and A. Catherinot, *Optical properties of high-density amorphous carbon films grown by nanosecond and femtosecond pulsed laser ablation*, Appl. Phys. A 81 (2005) 471-476
- <sup>79</sup> V. I. Merkulov, D. H. Lowndes, G. E. Jellison, Jr., A. A. Puretzky, and D. B. Geohegan., *Structure and optical properties of amorphous diamond films prepared by ArF laser ablation as a function of carbon ion kinetic energy*, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 2591.
- <sup>80</sup> Y. Lifshitz, S. R. Kasi, and J. W. Rabalais, *Subplantation model for film growth from hyperthermal species*, Phys. Rev. B 41 (1990) 10468-10480.
- <sup>81</sup> H. Hofsäss, H. Feldermann, R. Merk, M. Sebastian and C. Ronning, *Cylindrical spike model for the formation of diamond-like thin films by ion deposition*, Appl. Phys. A 66 (1998) 153-181.
- <sup>82</sup> M. Bonelli, A.C. Ferrari, A. Fioravanti, A. Li Bassi, A. Miotello, and P.M. Ossi, *Structure and mechanical properties of low stress tetrahedral amorphous carbon films prepared by pulsed laser deposition*, Eur. Phys. J. B 25 (2002) 269-280
- <sup>83</sup> P. Mosaner, M. Bonelli and A. Miotello, *Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films: reducing internal stress by thermal annealing*, Applied Surface Science 208-209 (2003) 561-565.
- <sup>84</sup> S. Rey, F. Antoni, B. Prevot, E. Fogarassy, J.C. Arnault, J. Hommet, F. Le Normand and P. Boher, *Thermal stability of amorphous carbon films deposited by pulsed laser ablation*, Appl. Phys. A 71 (2000) 433-439

- <sup>85</sup> M. Tabbal, P.Mérel, M. Chaker, M.A. El Khakani, E.G. Herbert, B.N. Lucas and M.E. O'Hern, *Synthesis of diamond-like-carbon coatings by pulsed laser deposition: optimization of process parameters*, Surface and Coatings Technology 116 (1999) 452.
- <sup>86</sup> D. L. Pappas, K. L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J. J. Cuomo, T. Gu and R. W. Collins, *Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films*, J. Appl. Phys. 71 (1992) 5675.
- <sup>87</sup> J-C. Orlianges, *Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur et dopé ; propriétés des couches minces et intégration dans la fabrication de composants MEMS RF*, Thèse de l'université de Limoges (2003).
- <sup>88</sup> Q. Wei, A.K. Sharma, J. Sankar, J. Narayan, *Mechanical properties of diamond-like carbon composite thin films prepared by pulsed laser deposition*, Composites : Part B 30 (1999) 675.
- <sup>89</sup> K. Seibert, G. C. Cho, W. Kütt, H. Kurz, D. H. Reitze, J. I. Dadap, H.Ahn, M. C. Downer, and A. M. Malvezzi, *Femtosecond carrier dynamics in graphite*, Phys. Rev. B 42 (5) (1990) 2842-2851.
- <sup>90</sup> A.V. Rode, B. Luther-Davies and E.G. Gamally, *Ultrafast ablation with high-pulse-rate lasers. Part II: Experiments on laser deposition of amorphous carbon films*, J. Appl. Phys. 85 (1999) 4222.
- <sup>91</sup> R.L. Harzic, *Etude des procédés laser femtoseconde pour le micro-usinage à effets thermiques limités*, Thèse Université Jean Monnet de Saint-Étienne (2003).
- <sup>92</sup> M. Guillermin, *Etude du panache d'ablation laser femtoseconde, contrôle et optimisation des procédés*, Thèse Université Jean Monnet de Saint-Étienne (2009).
- <sup>93</sup> S.S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R.E. Russo, G. Petite and P. Martin, *Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics*, Applied Physics A: Materials Science & Processing 79(7) (2004) 1965-1709.
- <sup>94</sup> M. Okoshi, S. Higuchi, and M. Hanabusa, *Femtosecond laser ablation of frozen acetone for deposition of diamond-like carbon films*, J. Appl. Phys. 86 (3) (1999) 1768.
- <sup>95</sup> A.S. Loir, *Elaboration de couches minces de carbone par ablation laser femtoseconde pour application aux biomatériaux implantables*, Thèse Université Jean Monnet de Saint-Étienne (2004).
- <sup>96</sup> A. Hu, M. Rybachuk, Q-B. Lu and W. W. Duley, *Femtosecond pulsed laser deposition and optical properties of diamond-like amorphous carbon films embedded with sp-bonded carbon chains*, Diamond & Related Materials 17 (2008) 1643–1646.
- <sup>97</sup> F. Qian, V. Craciun, R. K. Singh., S. D. Dutta and P. P. Pronko, *High intensity femtosecond laser deposition of diamond-like carbon thin film*, Journal of Applied Physics 86 (4) (1999) 2281.
- <sup>98</sup> D-S. Yao, J-R. Liu, L-G. Wang, C-X. Yu and R-J. ZHAN, *Deposition of Diamond-Like Carbon Films with Femtosecond KrF Laser Pulses*, Chin. Phys. Lett., 17 (7) (2000) 540-541.
- <sup>99</sup> F. Garrelie, A.S. Loir, C. Donnet, F. Rogemond, R. Le Harzic, M. Belin, E. Audouard and P. Laporte, *Femtosecond pulsed laser deposition of diamond-like carbon thin films for tribological applications*, Surface and Coating Technology 163-164 (2003) 306-312.
- <sup>100</sup> P.S. Banks, L. Dinh, B.C. Stuart, M.D. Feit, A.M. Komashko, A.M. Rubenchik, M.D. Perry and W. McLean, *Short-pulse laser deposition of diamond-like carbon thin films*, Applied Physics A 69 [Suppl.] (1999), S347-S353.
- <sup>101</sup> A. Hu, Q-B. Lu, W. W. Duley, M. Rybachuk, *Spectroscopic characterization of carbon chains in nanostructured tetrahedral carbon films synthesized by femtosecond pulsed laser deposition*, Journal of Chemical Physics 126 (2007) 154704.
- <sup>102</sup> W. Inoue, M. Okoshi, N. inoue, *Fabrication of diamond-like carbon thin films by femtosecond laser ablation of frozen acetone*, Applied Physics A 79 (2004) 1457.
- <sup>103</sup> J.J. Cuomo, D. L. Pappas, J. Bruley, J. P. Doyle and K. L. Saenger, *Vapor deposition processes for amorphous carbon films with sp<sup>3</sup> fractions approaching diamond*, Journal of Applied Physics 70 (1991) 1706.
- <sup>104</sup> N. Sbaï-Benchikh, *Couches minces nanostructurées de carbone dopées ou alliées : élaboration par ablation laser femtoseconde et caractérisation*, Thèse Université Jean Monnet de Saint-Étienne (2005).
- <sup>105</sup> N. Benchikh, F. Garrelie, C. Donnet, K. Wolski, R.Y. Fillit, F. Rogemond, J.L. Subtil, J.N. Rouzaud and J.Y. Laval, *Nanostructured coatings of metal containing diamond-like carbon films deposited by femtosecond pulsed laser ablation*, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 6272-6278.
- <sup>106</sup> S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman, D. Fisher, I. Gouzman, Z. Henis, S. Pecker, Y.Horovitz, M. Fraenkel, S. Maman and Y. Lereah, *Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses*, Physical Review B 69 (2004) 144119.
- <sup>107</sup> J Perrière, C Boulmer-Leborgne, R Benzerga and S Tricot, *Nanoparticle formation by femtosecond laser ablation*, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 7069–7076.
- <sup>108</sup> S. Amoroso, G. Ausanio, R. Bruzzese, M. Vitiello, and X. Wang, *Femtosecond laser pulse irradiation of solid targets as a general route to nanoparticle formation in a vacuum*, Physical Review B 71 (2005) 033406.
- <sup>109</sup> K. Baba and R. Hatada, *Preparation and properties of metal containing diamond-like carbon films by magnetron plasma source ion implantation*, Surface and Coatings Technology 158–159 (2002) 373–376.

- <sup>110</sup> K. Baba and R. Hatada, *Preparation and properties of metal-containing diamond-like carbon films by magnetron plasma source ion implantation*, Surface & Coatings Technology 196 (2005) 207–210.
- <sup>111</sup> J.C.Orlianges, C.Champeaux, A.Catherinot, A.Pothier, P.Blondy, P.Abelar and B.Angleraud, *Electrical properties of pure and metal doped pulsed laser deposited carbon films*, Thin Solid Films 453–454 (2004) 291–295.
- <sup>112</sup> B. Kleinsorge, A.C. Ferrari, J. Robertson, W.I. Milne, S.Waidmann and S. Hearne, *Bonding regimes of nitrogen in amorphous carbon*, Diamond and Related Materials 9 (2000) 643–648.
- <sup>113</sup> V.S. Veerasamy, J. Yuan, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, K.W.R. Gilkes, M. Weiler, L.M. Brown, *Nitrogen doping of highly tetrahedral amorphous carbon*, Phys. Rev. B 48 (1993) 17954–17959.
- <sup>114</sup> Y. Aoi, K. Sakurada and E. Kamijo, *Pulsed laser deposition of amorphous carbon nitride thin films and their electrical properties*, Appl. Phys. A 79 (2004) 1533–1536.
- <sup>115</sup> S. M. Mominuzzaman, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno, *Diamond-like carbon by pulsed laser deposition from a camphoric carbon target: effect of phosphorus incorporation*, Diamond and Related Materials 10 (2001) 1839–1842.
- <sup>116</sup> A.M.M. Omer, S. Adhikari, S. Adhikary, M. Rusop, H. Uchida, T. Soga and M. Umeno, *Electrical conductivity improvement by iodine doping for diamond-like carbon thin-films deposited by microwave surface wave plasma CVD*, Diamond & Related Materials 15 (2006) 645–648.
- <sup>117</sup> M. Allon-Alaluf, L. Klibanov and N. Croitoru, *Iodine doping of amorphous diamond-like carbon films*, Diamond & Related Materials 5 (1996) 1497–1502.
- <sup>118</sup> W. Zhang, A. Tanaka, K. Wazumi, Y. Koga, *Mechanical and tribological properties of Ar incorporated diamond-like carbon films*, Thin Solid Films 416 (2002) 145.
- <sup>119</sup> S.F. Ahmed, M-W. Moon, K-R. Lee, *Effect of silver doping on optical property of diamond like carbon films*, Thin Solid Films 517 (2009) 4035–4038.
- <sup>120</sup> T.I.T. Okpalugo, P.D. Maguire, A.A. Ogwu, J.A.D. McLaughlin, *The effect of silicon doping and thermal annealing on the electrical and structural properties of hydrogenated amorphous carbon thin films*, Diamond and Related Materials 13 (2004) 1549–1552.
- <sup>121</sup> M. Allon-Alaluf and N. Croitoru, *Nitrogen and iodine doping in amorphous diamond-like carbon films*, Diamond & Related Materials 6 (1997) 555–558.
- <sup>122</sup> Q. Wei, R.J. Narayan, J. Narayan, J. Sankar, A.K. Sharma, *Improvement of wear resistance of pulsed laser deposited diamond-like carbon films through incorporation of metals*, Materials Science and Engineering B 53 (1998) 262.
- <sup>123</sup> S. Miyake, T. Saito, Y. Yasuda, Y. Okamoto, M. Kano, *Improvement of boundary lubrication properties of diamond-like carbon (DLC) films due to metal addition*, Tribology International 37 (2004) 751.
- <sup>124</sup> J.S. Chen, S.P. Lau, Z. Sun,, G.Y. Chen,, Y.J. Li,, B.K. Tay and J.W. Chai, *Metal-containing amorphous carbon films for hydrophobic application*, Thin Solid Films 398–399 (2001) 110.
- <sup>125</sup> F.R. Marciano, L.F. Bonetti, R.S. Pessoa, M. Massi, L.V. Santos, V.J. Trava-Airoldi, *Oxygen plasma etching of silver-incorporated diamond-like carbon films*, Thin Solid Films 517 (2009) 5739.
- <sup>126</sup> F.R. Marciano, L.F. Bonetti, L.V. Santos, N.S. Da-Silva, E.J. Corat, V.J. Trava-Airoldi, *Antibacterial activity of DLC and Ag–DLC films produced by PECVD technique*, Diamond Rel. Mater. 18 (2009) 1010.
- <sup>127</sup> M. Chhowalla, Y. Yin, G. A. J. Amaratunga, D. R. McKenzie and Th. Frauenheim, *Highly tetrahedral amorphous carbon films with low stress*, Applied Physics Letters 69 (16) (1996) 2344.
- <sup>128</sup> B. Kleinsorge, A. Ilie, M. Chhowalla, W. Fukarek, W.I. Milne and J. Robertson, *Electrical and optical properties of boronated tetrahedrally bonded amorphous carbon (ta-C:B)*, Diamond Rel. Mater. 7 (1998) 472–476.
- <sup>129</sup> Manlin Tan, Jiaqi Zhu, Jiecai Han, Wei Gao, Li Niu and Jia Lu, *Chemical analysis and vibrational properties of boronated tetrahedral amorphous carbon films*, Diamond Rel. Mater. 16 (2007) 1739.
- <sup>130</sup> Chia-Lun Tsai, Chia-Fu Chen and Chien-Liang Lin, *Characterization of phosphorus-doped and boron-doped diamond-like carbon emitter arrays*, J. Appl. Phys. 90 (2001) 4847.
- <sup>131</sup> W. Kautek, S. Pentzien, A. Conradi, J. Krieger, K. Brzezinka, *Pulsed-laser deposition and boron-blending of diamond-like carbon (DLC) thin films*, Applied Surface Science 106 (1996) 158–165.
- <sup>132</sup> Hsiu-Fung Cheng, F.Y. Chuang, Chun-Hui Tsai, Wen-Chun Wang, Ching-Ming Huang and I-Nan Lin, *Boron-doping effect on the field emission behavior of pulse laser deposited diamond-like carbon films*, Applied Surface Science 142 (1999) 504–509.
- <sup>133</sup> X. Tian, M. Russop, Y. Hayashi, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno, *Boron-incorporated amorphous carbon films deposited by pulsed laser deposition*, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 (2002) L970–L973.
- <sup>134</sup> Y. Suda, Y. Suganuma, Y. Sakai, K. Suzuki, J. Tsujino and N. Homma, *Preparation of double layer film of boron and carbon by pulsed laser deposition*, Applied Surface Science 197–198 (2002) 603–606.



- <sup>135</sup> M. Russop, X.M. Tian, T. Kinugawa, T. Soga, T. Jimbo and M. Umeno, *Preparation and characterization of boron-incorporated amorphous carbon films from a natural source of camphoric carbon as a precursor material*, Applied Surface Science 252 (2005) 1693-1703.
- <sup>136</sup> P.N. Vishwakarma and S. V. Subramanyam, *Hopping conduction in boron doped amorphous carbon films*, Journal of Applied Physics 100 (2006) 113702.
- <sup>137</sup> N.F. Mott, *Conduction in glasses containing transition metal ions*, J. Non-Cryst. Solids 1 (1968) 1.
- <sup>138</sup> J. Frenkel, *On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors*, Phys. Rev. 54 (1938) 647-648.
- <sup>139</sup> A. Efros and B. I. Shklovskii, *Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems*, J. Phys. C 8 (1975) L49.
- <sup>140</sup> C.H. Lee and K. S. Lim, *Boron-doped amorphous diamond-like carbon as a new p-type window material in amorphous silicon p-i-n solar cells*, Applied Physics Letters 72 (1998) 106.
- <sup>141</sup> M. Tan, J. Zhu, J. Han, X. Han, L. Niu and W. Chen, *Stress evolution of tetrahedral amorphous carbon upon boron incorporation*, Scripta Materialia 57 (2007) 141.
- <sup>142</sup> M. Tan, J. Zhu, J. Han, L. Niu, J. Lu and W. Chen, *Relative fraction of sp<sup>3</sup> bonding in boron incorporated amorphous carbon films determined by X-ray photoelectron spectroscopy*, Materials Research Bulletin 43 (2008) 1670-1678.
- <sup>143</sup> A. Gambirasio and M. Bernasconi, *Ab initio study of boron doping in tetrahedral amorphous carbon*, Physical Review B 60 (1999) 12007.
- <sup>144</sup> D. Strickland and G. Mourou, *Compression of amplified chirped optical pulses*, Optics communications, 56(3) (1985) 219-221.
- <sup>145</sup> M. Wollenhaupt, A. Assion and T. Baumert, *Femtosecond laser pulses: linear properties, manipulation, generation and measurement handbook of lasers and optics*. In F. Träger, editor, Handbook of Lasers and Optics, chapter 12. Springer, New York (2007).
- <sup>146</sup> J. Krüger and W. Kautek, *Femtosecond pulse visible laser processing of fibre composite materials*, Applied Surface Science 106 (1996) 383-389.
- <sup>147</sup> Á. Mechler, P. Heszler, Zs. Márton, M. Kovács, T. Szörényi and Z. Bor, *Raman spectroscopic and atomic force microscopic study of graphite ablation at 193 and 248 nm*, Applied Surface Science 154-155 (2000) 22-28.
- <sup>148</sup> L. Pawlowski, *Dépôts physiques: techniques, microstructures et propriétés*, Lech Pawlowski, PPUR presses polytechniques (2003).
- <sup>149</sup> C. Donnet, *Caractérisation des DLC : Complémentarité des analyses*, Ecole thématique CNRS « Carbone amorphe et nanostructurés, (20004), Château de Goutelas (Marcoux).
- <sup>150</sup> R. Haerle, E. Riedo, A. Pasquarello, and A. Baldereschi, *sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> hybridization ratio in amorphous carbon from C 1s core-level shifts: X-ray photoelectron spectroscopy and first-principles calculation*, Physical Review B 65 (2001) 45101.
- <sup>151</sup> G. Speranza and N. Laidani, *Measurement of the relative abundance of sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup> hybridised atoms in carbon-based materials by XPS: a critical approach. Part II*, Diamond and Related Materials 13 (3) (2004) 451-458.
- <sup>152</sup> Barbillat et al., *Spectroscopie Raman*, Techniques de l'ingénieur.
- <sup>153</sup> A.C. Ferrari and J. Robertson, *Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon*, Physical Review B 64 (2001) 075414.
- <sup>154</sup> A.C. Ferrari and J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Physical Review B 61 (2000) 14095.
- <sup>155</sup> F. Tuinstra, J.L. Koenig, *Raman Spectrum of Graphite*, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1126.
- <sup>156</sup> C. Casiraghi, A. C. Ferrari and J. Robertson, *Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons*, Physical Review B 72 (2005) 085401.
- <sup>157</sup> [http://en.wikipedia.org/wiki/Electron\\_energy\\_loss\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_energy_loss_spectroscopy)
- <sup>158</sup> J. J. Cuomo, J. P. Doyle, J. Bruley and Joyce C. Liu, *Sputter deposition of dense diamond-like carbon films at low temperature*, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 466.
- <sup>159</sup> S. Waidmann, M. Knupfer, J. Fink, B. Kleinsorge, and J. Robertson, *Electronic structure studies of undoped and nitrogen-doped tetrahedral amorphous carbon using high-resolution electron energy-loss spectroscopy*, J. Appl. Phys. 89 (2001) 3783.
- <sup>160</sup> S. Xu, B. K. Tay, H. S. Tan, Li Zhong, Y. Q. Tu, S. R. P. Silva, and W. I. Milne, *Properties of carbon ion deposited tetrahedral amorphous carbon films as a function of ion energy*, Journal of Applied Physics, 79(9) (1996) 7234-7240.
- <sup>161</sup> Y. Lifshitz, *Pitfalls in amorphous carbon studies*, Diamond and Related Materials 12 (2003) 130-140.
- <sup>162</sup> L.A. Gianuzzi and F. Stevie, *A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation*, Micron 30 (1999) 197-204.

- <sup>163</sup> L.A. Gianuzzi, J. L. Drown, S. R. BROWN, R. B. Irwin and F. A. Stevie2, *Applications of the FIB Lift-Out Technique for TEM Specimen Preparation*, Microscopy Research and Technique, 41 (1998) 285-290.
- <sup>164</sup> C. Matta, *Lubrification des couches minces de carbone adamantin non hydrogéné : suppraglisement avec les alcools*, Thèse, Ecole Centrale de Lyon (2008).
- <sup>165</sup> F. Houze, R. Meyer, O. Schneegans, and L. Boyer, *Imaging the local electrical properties of metal surfaces by atomic force microscopy with conducting probes*, Appl. Phys. Lett. 69 (13) (1996) 1975-1977.
- <sup>166</sup> T. Muhl, *Scanning-tunneling-microscopy-based nanolithography of diamond-like carbon films*, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5727.
- <sup>167</sup> S. Myhra and T. Muhl, *Surface patterning of a-C DLC films: aqueous electrochemistry and thermal activation*, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 035309.
- <sup>168</sup> O. Schneegans, P. Chrétien, É. Caristan, F. Houzé, A. Dégardin and A. Kreisler, *First observations of YBaCuO thin films by atomic force microscopy with conducting tips*, SPIE Proc. Vol. 1381 (D. Pavuna & I. Bozovic, Eds.).
- <sup>169</sup> F. R. Brotzen and S.C. Moore, *Mechanical testing of thin films*, Int. Mater. Rev. 39 (1994) 24.
- <sup>170</sup> M. Belin, *Triboscopy: a new quantitative tool for microtribology*, Wear, 168 (1993) 7-12.
- <sup>171</sup> J. Fontaine, M. Belin, T. Le Mogne and A. Grill, *How to restore superlow friction of DLC: the healing effect of hydrogen gas*, Tribology International 37 (2004) 869-877.
- <sup>172</sup> N. Benchikh, F. Garrelie, K. Wolski, C. Donnet, R.Y. Fillit, F. Rogemond, J.L. Subtil, J.N. Rouzaud, J.Y. Laval, *Nanocomposite tantalum-carbon-based films deposited by femtosecond pulsed laser ablation*, Thin Solid Films 494 (2006) 98.
- <sup>173</sup> G. Soto, *Electron spectroscopic identification of carbon species on CN films*, Materials Letters 49 (2001) 352.
- <sup>174</sup> P. Mélinon, P. Kéghélian, A. Perez, C. Ray, J. Lermé, M. Pellarin, M. Broyer, M. Boudeulle, B. Champagnon and J. L. Rousset, *Nanostructured SiC films obtained by neutral-cluster depositions*, Physical Review B 58 (1998) 16481.
- <sup>175</sup> Y. Lifshitz, S. R. Kasi, and J. W. Rabalais, *Subplantation model for film growth from hyperthermal species: Application to diamond*, Physical Review Letters 62 (1989) 1290.
- <sup>176</sup> H.K. Schmid, *Phase Identification in Carbon and BN Systems by EELS*, Microsc. Microanal. Microstruct. 6 (1995) 99.
- <sup>177</sup> M. Terauchi and M. Tanaka, *High-resolution EELS study of carbon and boron allotropes*, Journal of Surface Analysis 3 (1997) 2.
- <sup>178</sup> M. Terauchi, Y. Kawamata, M. Tanaka, H. Matsuda and K. Kimura, *Electron Energy-Loss Spectroscopy Study of the Electronic Structure of Li- and V-Doped  $\beta$ -Rhombohedral Boron*, Journal of Solid State Chemistry 133 (1997) 152.
- <sup>179</sup> M. Terauchi, Y. Kawamata, M. Tanaka, M. Takeda and K. Kimura, *Electron Energy-Loss Spectroscopy Study of the Electronic Structure of  $\alpha$ -Rhombohedral Boron*, Journal of Solid State Chemistry 133 (1997) 156.
- <sup>180</sup> X. Liu, F. Klauser, N. Memmel, E. Bertel, T. Pichler, M. Knupfer, A. Kromka, D. Steinmüller-Nethl, *Spectroscopic studies of nanocrystalline diamond materials*, Diamond Relat. Mater. 16 (2007) 1463.
- <sup>181</sup> P. Favia, T. Stoto, M. Carrard, P-A. Stadelmann and L. Zuppiroli, *Order and disorder in boron phases*, Microsc. Microanal. Microstruct. 7 (1996) 225.
- <sup>182</sup> A. C. Ferrari, *Tribology of Diamond-Like Carbon films: Non-destructive Characterisation of Carbon Films*, Springer (2008).
- <sup>183</sup> K. W. R. Gilkes, S. Prawer, K. W. Nugent, J. Robertson, H. S. Sands, Y. Lifshitz, and X. Shi, *Direct quantitative detection of the  $sp^3$  bonding in diamond-like carbon films using ultraviolet and visible Raman spectroscopy*, Journal of Applied Physics 87 (2000) 7283.
- <sup>184</sup> K.B.K. Teo, S. E. Rodil, J. T. H. Tsai, A. C. Ferrari, J. Robertson, and W. I. Milne, *Effect of graphitic inclusions on the optical gap of tetrahedral amorphous carbon films*, J. Appl. Phys. 89 (2001) 3706.
- <sup>185</sup> N.A. Morrison, S. E. Rodil, A. C. Ferrari, J. Robertson and W. I. Milne, *High rate deposition of ta-C:H using an electron cyclotron wave resonance plasma source*, Thin Solid Films 337 (1999) 71.
- <sup>186</sup> A. Ilie, A. C. Ferrari, T. Yagi, and J. Robertson, *Effect of  $sp^2$ -phase nanostructure on field emission from amorphous carbons*, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2627.
- <sup>187</sup> X.L. Peng and T. W. Clyne, *Mechanical stability of DLC films on metallic substrates: Part I—Film structure and residual stress levels*, Thin Solid Films 312 (1998) 207.
- <sup>188</sup> I. Pocsik, *Amorphous Carbon : state of the Art*, edited by S.R.P. Silva et al. (Wold Scientific, Singapore, 1998), p.224.
- <sup>189</sup> M. Tan, J. Zhu, J. Han, W. Gao, A. Liu and X. Han, *Raman characterization of boron doped tetrahedral amorphous carbon films*, Materials Research Bulletin 43 (2008) 453.
- <sup>190</sup> D.A. Shirley, *High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold*, Phys. Rev. B 5 (1972), 4709-4714.

- <sup>191</sup> L.G. Jacobsohn, R.K. Schulze, M.E.H. Maia da Costa, M. Nastasi, *X-ray photoelectron spectroscopy investigation of boron carbide films deposited by sputtering*, Surface Science 572 (2004) 418.
- <sup>192</sup> T. Xu, J-G. Zheng, N. Wu, A. W. Nicholls, J. R. Roth, D. A. Dikin and R. S. Ruoff, *Crystalline Boron Nanoribbons: Synthesis and Characterization*, Nano Letters 4 (2004) 963.
- <sup>193</sup> M.M. Ennaceur and B. Terreault, *XPS study of the process of oxygen gettering by thin films of PACVD boron*, J. Nucl. Mater. 280 (2000) 33.
- <sup>194</sup> C. Ronning, D. Schwen, S. Eyhusen, U. Vetter, H. Hofsäuss, *Ion beam synthesis of boron carbide thin films*, Surf. Coat. Technol. 158 (2002) 382.
- <sup>195</sup> F. Kokai, M. Taniwaki, M. Ishihara and Y. Koga, *Effect of laser fluence on the deposition and hardness of boron carbide thin films*, Applied Physics A 74 (2002) 533.
- <sup>196</sup> Z. Feng, S. Li, Y. Liu, L. Cheng, L. Zhang, *Microstructure and deposition mechanism of CVD amorphous boron carbide coatings deposited on SiC substrates at low temperature*, Ceramics International (2008), in press.
- <sup>197</sup> K.E. Lee, J.Y. Lee, M.J. Park, J.H. Kim, C.B. Lee, C.O. Kim, *Preparation of boron carbide thin films for HDD protecting layer*, Journal of magnetism and magnetic materials 272-276 (2004) 2197.
- <sup>198</sup> S. Jacques, A. Guette, X. Bourrat, F. Langlais, C. Guimon, C. Labrugere, *LPCVD and characterization of boron-containing pyrocarbon materials*, Carbon 34 (1996) 1135.
- <sup>199</sup> Z. Wang, Y. Shimizu, T. Sasaki, K. Kawaguchi, K. Kimura and N. Koshizaki, *Catalyst-free fabrication of single crystalline boron nanobelts by laser ablation*, Chemical Physics Letters 368 (2003) 663–667.
- <sup>200</sup> H. Ni and X. D. Li, *Synthesis, Structural and Mechanical Characterization of Amorphous and Crystalline Boron Nanobelts*, Journal of Nano Reserach 1 (2008) 10-22.
- <sup>201</sup> D. Geist, R. Kloss and H. Follner, *Verfeinerung des  $\beta$ -rhomboedrischen Bors*, Acta Cryst. B26 (1970) 1800-1802.
- <sup>202</sup> J. L. Hoard, D. B. Sullenger, C. H. L. Kennard and R. E. Hughes, *The structure analysis of  $\beta$ -rhombohedral boron*, Journal of Solid State Chemistry 1 (2) (1970) 268-277.
- <sup>203</sup> O. Bourgeois, E. André, C. Macovei and J. Chaussy, *Liquid nitrogen to room-temperature thermometry using niobium nitride thin films*, Rev. Sci. Instrum. 77 (2006) 126108.
- <sup>204</sup> S. R. P. Silva and J. D. Carey, *Enhancing the electrical conduction in amorphous carbon and prospects for device applications*, Diamond and Related Materials 12 (2003) 151–158.
- <sup>205</sup> N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (1970) (Oxford: Clarendon).
- <sup>206</sup> E. Dobrovinskaya, L. Lytvynov and V. Pischik, *Sapphire in Science and Engineering*, Kharkov (2008) 450.
- <sup>207</sup> L. J. Vandeperre, F. Giuliani, S. J. Lloyd and W. J. Clegg, *The hardness of silicon and germanium*, Acta Materialia 55 (2007) 6307–6315.
- <sup>208</sup> M. Delincé, P.J. Jacques and T. Pardoën, *Separation of size-dependent strengthening contributions in fine-grained Dual Phase steels by nanoindentation*, Acta Materialia 54 (2006) 3395–3404.
- <sup>209</sup> A. Cameron, *The Principles of Lubrication* (Wiley, New York, 1967).
- <sup>210</sup> J. Fontaine, C. Donnet and A. Erdemir, *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals of the Tribology of DLC Coatings*, 139-154, Springer US (2008).
- <sup>211</sup> A. Leyland and A. Matthews, *On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour*, Thin Solid Films 353 (1999) 208-213.
- <sup>212</sup> Shi Xu, D. Flynn, B. K. Tay, S. Praver, K. W. Nugent, S. R. P. Silva, Y. Lifshitz and W. Milne, *Mechanical properties and Raman spectra of tetrahedral amorphous carbon films with high  $sp^3$  fraction deposited using a filtered cathodic arc*, Philosophical Magazine Part B, 76 (1997) 351 – 361.
- <sup>213</sup> B. Schultrich, H. -J. Scheibe, D. Drescher and H. Ziegele, *Deposition of superhard amorphous carbon films by pulsed vacuum arc deposition*, Surface and Coatings Technology 98 (1998) 1097-1101.
- <sup>214</sup> S. Cho, I. Chasiotis, T. A. Friedmann and J. P. Sullivan, *Young's modulus, Poisson's ratio and failure properties of tetrahedral amorphous diamond-like carbon for MEMS devices*, J. Micromech. Microeng. 15 (2005) 728-735.
- <sup>215</sup> G. Gille and B. Rau, *Buckling instability and adhesion of carbon layers*, Thin Solid Films 120 (1984) 109.
- <sup>216</sup> A. Kelly, *The Concise Encyclopedia of Composite Materials*, CBE, FRS, MIT Press (1 janvier 1989).
- <sup>217</sup> N. Satomi, K. Tanak, M. Kitamura and M. Nishikawa, *Effect of irradiation ion species on internal stress in boron thin films*, Journal of Nuclear Materials 241-243, (1997) 1138-1141.
- <sup>218</sup> K.L. Johnson, *Contact mechanics*, Cambridge University Press 1985, ISBN 0 521 34796 3 paperback.
- <sup>219</sup> H. Miki, K. Ito, T. Sugawara, J. Fontaine, T. Takeno, M. Ruet, M. Belin, K. Adachi and T. Takagi, *Friction and Electrical Contact Resistance of Iridium-Containing DLC Coatings for Electrically Conductive Tribo-Elements*, Tribology Online 4 (2009) (3) 60-65.
- <sup>220</sup> A. Erdemir, C. Bindal, J. Pagan and P. Wilbur, *Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like hydrocarbon films in dry nitrogen*, Surface and Coatings Technology 76-77 (1995) 559-563.

- 
- <sup>221</sup> A.A. Voevodin, A.W. Phelps, J.S. Zabinski and M.S. Donley, *Friction induced phase transformation of pulsed laser deposited diamond-like carbon*, Diamond and Related Materials 5 (1996) 1254-1269.
- <sup>222</sup> M. N. Gardos, *New directions in tribology*, ed. I M Hutching, Proceedings in World Tribology Congress 1997, London.
- <sup>223</sup> D.G. Cahill, *Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the  $3\omega$  method*, Rev. Sci. Instrum. 61 (1990) 802–808.



# Annexes

## Publications dans le cadre de cette étude

*-Electrical properties of boron-doped diamond-like carbon thin films deposited by femtosecond pulsed laser ablation, Applied Physics A 94 (2009) 105–109.*

*-Structural and electrical characterization of boron-containing diamond-like carbon films deposited by femtosecond pulsed laser ablation, Solid State Sciences 11 (2009) 1738–1741.*

*-Effect of boron incorporation on the structure and electrical properties of diamond-like carbon films deposited by femtosecond and nanosecond pulsed laser ablation, Thin Solid Films (in press).*

# Electrical properties of boron-doped diamond-like carbon thin films deposited by femtosecond pulsed laser ablation

A. Sikora · A. Berkesse · O. Bourgeois · J.-L. Garden ·  
C. Guerret-Piécourt · A.-S. Loir · F. Garrelie · C. Donnet

Received: 16 November 2007 / Accepted: 29 August 2008 / Published online: 24 September 2008  
© Springer-Verlag 2008

**Abstract** We report on electrical measurements and structural characterization performed on boron-doped diamond-like carbon thin films deposited by femtosecond pulsed laser deposition. The resistance has been measured between 77 and 300 K using four probe technique on platinum contacts for different boron doping. Different behaviours of the resistance versus temperature have been evidenced between pure DLC and boron-doped DLC. The a-C:B thin film resistances exhibit Mott variable range hopping signature with temperature. Potential applications of DLC thin films to highly sensitive resistive thermometry is going to be discussed.

**PACS** 68.55.-a · 73.61.-r · 81.05.Uw · 81.15.Fg

## 1 Introduction

Diamond-like carbon (DLC) films have received considerable attention due to a combination of unique properties which can be tailored over a wide range, depending on the deposition process: tribological, electrical or functionalization properties [1]. Most of DLC films exhibit semiconducting behaviour and an accurate control of electrical conduc-

tion properties may be achieved by introducing foreign elements, including metals. It has been demonstrated that the electrical properties of DLC are strongly dependent on the physical structure of the thin film [2] and on the deposition procedure: sputtering, pulsed laser deposition, etc.

In this paper, we present an experimental investigation of surface structure and electrical properties of pure and boron-doped DLC deposited by using femtosecond pulsed laser deposition (PLD). The aim is to characterize the influence of boron incorporation on the electrical resistivity of the deposited a-C:B films within a temperature range of 77–300 K. The final objective is to identify the potentialities of a-C:B coatings in thin film thermometry within this temperature range. It is commonly accepted that for doped amorphous carbon materials the conduction mechanism for electrons is dominated by hopping transport either in hydrogen-doped [3] or boron-doped [4] DLC due to metal-to-insulator transition as the temperature is lowered. Materials exhibiting metal-to-insulator transition have been already widely used as resistive thermometers at low temperature [5–7] and over greater temperature ranges [8, 9]. Niobium nitride (NbN) as well as amorphous Nb–Si films are used to build sensitive thin film resistive thermometers due to a significant increase of resistance as the temperature is lowered. Nowadays there is an increasing demand for more highly sensitive thermometers for temperature measurements closer to room temperature, especially in nano-calorimetry for applications in nano-magnetism, biophysics or infrared bolometry.

In the past years, boron-doped DLC films have been deposited by various techniques, including vacuum arc [10], magnetron sputtering [11], arc discharge plasma CVD [12], thermal CVD [4] and pulsed laser deposition (PLD) [13–17]. PLD is widely used for the deposition of various thin films, in particular, at near room temperature, pure DLC films with a predominance of  $sp^3$  hybridization and doped/alloyed

---

A. Sikora (✉) · A.-S. Loir · F. Garrelie · C. Donnet  
Laboratoire Hubert Curien, UMR CNRS 5516, Université Jean Monnet, 42000 Saint Etienne, France  
e-mail: aurelien.sikora@univ-st-etienne.fr

A. Berkesse · O. Bourgeois · J.-L. Garden  
Institut Néel, CNRS-UJF, UPR CNRS 2940, 25 avenue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex 9, France

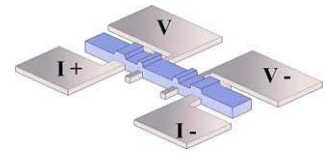
C. Guerret-Piécourt  
Ecole Centrale de Lyon, UMR CNRS 5513, 36 avenue Guy de Collongue, 69134 Ecully, France

DLC films, thanks to an accurate control of the concentration of the incorporated foreign elements. For a few years, femtosecond lasers have been used in pulsed laser deposition. In this case, the kinetic energy of the ejected particles can be increased up to a few keV [18], which is much higher than in the nanosecond regime. In such conditions, original film properties may be achieved, including lower stress and higher adhesion [19, 20]. In the femtosecond regime, ablation of most materials generally leads to the formation of clusters of a few tens nanometers in diameter [21, 22] which may be incorporated into the carbonaceous network by co-ablation of carbon and other material [23–25]. The objective of the present work is to deposit, by femtosecond PLD, a-C:B films containing boron nano-sized clusters embedded in the carbonaceous matrix and to characterize their electrical resistivity in the temperature range of 77–300 K, depending on the boron concentration.

## 2 Experimental details

Boron-containing DLC films have been deposited by alternatively ablating graphite (purity 99.997%) and boron (purity 99.97%) targets introduced in a deposition chamber evacuated to a base pressure of  $10^{-4}$  Pa by a turbomolecular pump. The films have been deposited at room temperature onto sapphire and n-type silicon substrates at a target-to-substrate distance of 36 mm. The femtosecond laser (Concerto, BMI/TCL,  $\lambda = 800$  nm, pulse duration 150 fs, repetition rate 1 kHz, energy per pulse 1.2 mJ) has been focused alternatively, by using a shutter, on each target, rotating at 32 rpm. The laser has been focused with an incident angle of  $45^\circ$  and an energy density set to  $5 \text{ J cm}^{-2}$  ( $\pm 20\%$ ). The irradiation times for the boron and carbon targets have been selected to achieve the desired stoichiometry, taking into account the deposition rate of each element determined in a preliminary set of experiments (deposition rate of carbon =  $34 \text{ nm min}^{-1}$ , deposition rate of boron =  $21 \text{ nm min}^{-1}$ ). This sequence of ablation is repeated during a certain number of runs depending on the thickness required for the coatings. Typically 23 runs of 1 s with boron crossed with 24 runs of 14 s with carbon lead to a film thickness of about 200 nm. Systematically, the last ablated species is carbon. Boron concentrations of 2, 4 and 8 at.% have been studied. A pure a-C film with a similar thickness has been also deposited for an experimental comparison of the electrical properties. The thickness of the films has been controlled by Dektak profilometer measurements, leading to thicknesses of about 200 nm for all samples. Atomic force microscopy (AFM) observations have been carried out in the contact mode in air by using a VEECO<sup>®</sup> CP-II atomic force microscope. The films surfaces have been observed by using a scanning electron microscope equipped with a field emission gun (FEG-SEM, JEOL 6500F).

**Fig. 1** Schematic of the four probe measurement method used for the electrical measurement made on the DLC (dark) thin films.  $I_{\pm}$  and  $V_{\pm}$  denote the current and voltage leads. The area between the voltage leads is 0.5 mm long and 2 mm wide



A standard four probes technique has been used to measure the electrical resistance of the films. The measurements have been performed on sapphire substrates by using four platinum electrical leads: two for the current application ( $I_{\pm}$ ) and two for the voltage ( $V_{\pm}$ ) as shown in Fig. 1. A specific measurement chain has been used based on a very low DC current source down to nanoampere and a DC voltmeter in the ohmic regime. The electrical experiment has been carried out in a 4He cryostat in order to sweep the temperature from 4 to 300 K. Due to a very high resistance of the DLC, most of the samples have been characterized over a reduced temperature range from 50 K or higher temperature up to 300 K. The sample area relevant for the calculation of the resistance is the surface between the voltage leads, 0.5 mm long and 2 mm wide with a thickness of the thin films being of 200 nm.

## 3 Results and discussions

Scanning electron microscope (SEM) and AFM observations of a 100% boron film (Figs. 2a and 2b) show evidences of the nano-structure of the film surface. A wide size distribution of spherical boron particles (from few tens to few hundreds nanometers) is observed. This kind of particles has been already evidenced for other elements in many femtosecond PLD thin coatings [21, 22, 24].

The B-doped films present the same type of nodules (Figs. 2c and 2d) which are less numerous compared to the pure boron films. This is consistent with the composition of the film. The DLC matrix between the nodules appears to be quite smooth, with an average roughness previously measured of about 1 nm for pure DLC films deposited in similar conditions [27].

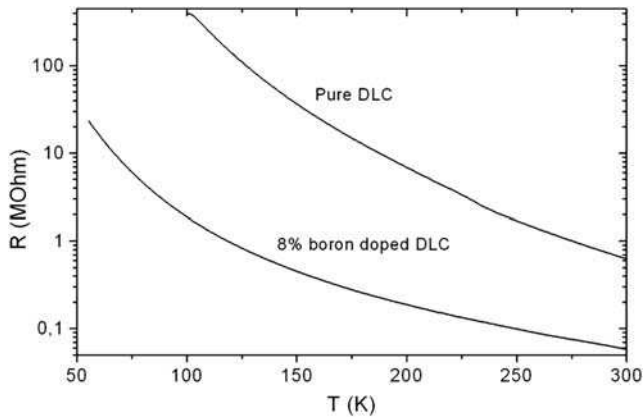
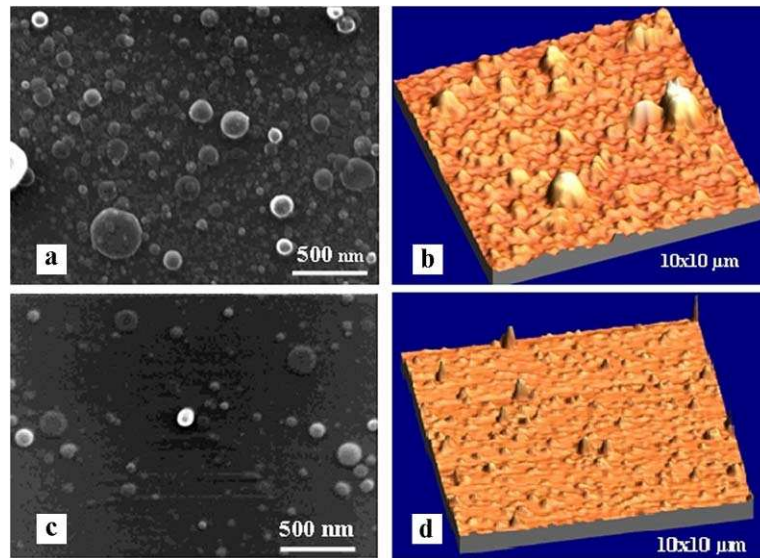
The resistance versus temperature of pure and 8% boron-doped DLC films are shown in the Fig. 3. A strong increase of resistance is observed as the temperature is lowered, as expected in the case of a metal-to-insulator transition; the measured electrical characteristics are assembled in the Table 1.

In the case of regular variable range hopping (VRH) conduction processes, the following law is expected for the variation of the resistance of amorphous disordered electronic systems:

$$R(T) = R_0 \exp(T_0/T)^x \quad (1)$$

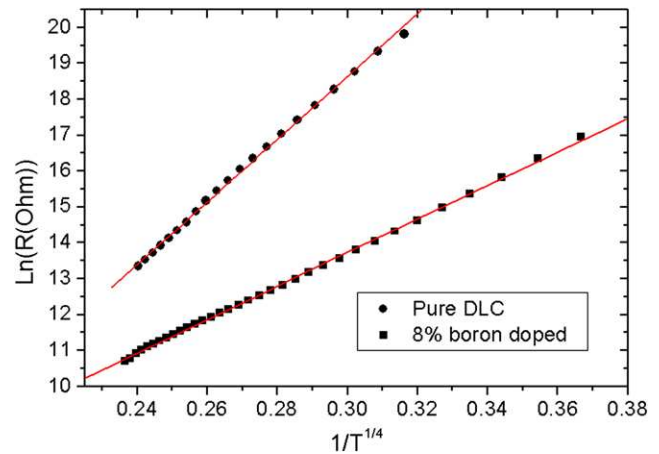


**Fig. 2** FEG-SEM (left) and 3D AFM (right) topography images of a 100% boron film ((a) and (b)) and 2% boron-doped films ((c) and (d))



**Fig. 3** Resistance variation in megaohms of pure DLC and 8% boron-doped DLC versus temperature on a semilogarithmic scale

where  $R_0$  and  $T_0$  are parameters related to the density of state at the Fermi energy and to the localization length (see [3, 26]) and  $x = 0.25$  for 3D systems. In order to better understand the mechanisms underlying the electrical conduction, the logarithm of the resistance has been drawn in the Fig. 4. Pure DLC and boron doped DLC seem to follow correctly the Mott VRH law. The  $x$  exponent ranges between 0.25 and 0.35 depending on the samples which is in agreement with previous measurement [4] confirming a



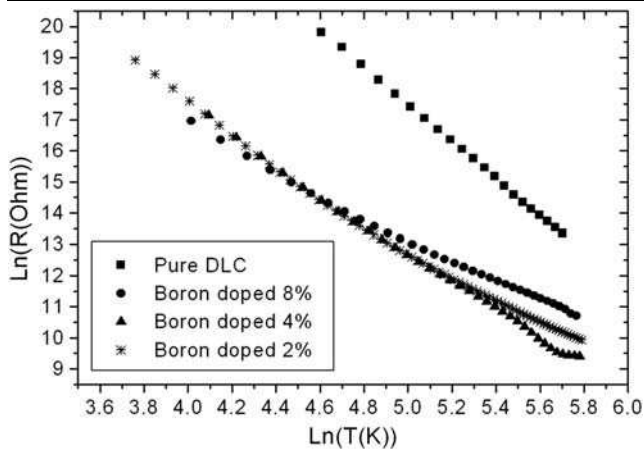
**Fig. 4** Logarithm of the resistance vs.  $T^{-1/4}$  for pure DLC and 8% boron-doped DLC. The straight lines are simple linear fits following the Mott law of variable range hopping conduction

conduction mechanism based on hopping between localized state near the Fermi level.

In the Fig. 5, all the different doping that were studied have been plotted in a log–log scale. The a-C, as previously mentioned, is in a stronger localized phase as compared to a-C:B whatever the doping level. It is interesting to stress

**Table 1** Summary of the electrical characteristics of pure and boron-doped DLC thin films as compared to regular room temperature NbN thermometer [9].  $R_{\text{square}}^{300\text{K}}$  is the resistance per square and  $\alpha_{300\text{K}}$  ( $\text{K}^{-1}$ ) is the temperature coefficient as defined in the text, both calculated at 300 K

Sample	doping	$R_{77\text{K}}$ (MΩ)	$R_{300\text{K}}$ (kΩ)	$\rho_{300\text{K}}$ (Ω cm)	$R_{\text{square}}^{300\text{K}}$ (kΩ m <sup>-1</sup> )	$\alpha_{300\text{K}}$ (K <sup>-1</sup> )
a-C	0%	—	1250	100	5100	0.02
a-C:B	2%	6.64	26.67	2.13	106.67	0.01
a-C:B	4%	6.79	12.93	1.3	51.72	0.004
a-C:B	8%	5.32	57.74	4.61	230.96	0.012
NbN	—	0.009	0.308	0.025	1.23	0.01

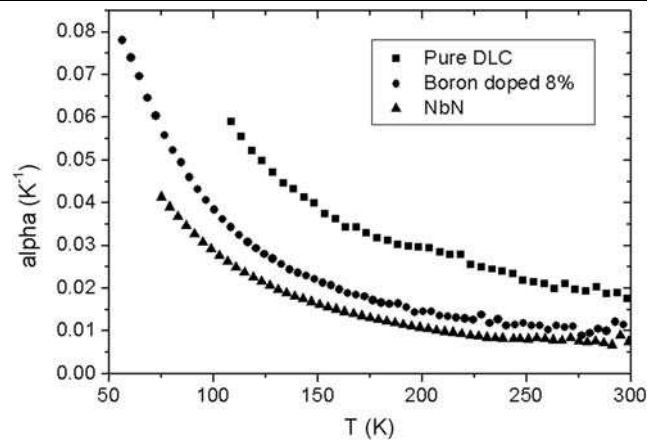


**Fig. 5** Logarithm of the resistance vs.  $\ln(T)$ . A clear difference between pure and doped DLC is illustrated

that no major difference can be evidenced between 2 and 8% of boron in the DLC thin films.

The introduction of boron in the carbon network leads to a decrease of the resistivity, which seems to be quite independent on the amount of boron in the range of 2–8%. This behaviour is opposite to the observations reported by Tian et al. [16], where the resistivity of the boron-doped DLC film shows a small decrease for a small amount of boron (1%) and finally increases with boron content of larger amount. This may be due to the deposition conditions, with laser wavelength and pulse duration being quite different compared to the ones used in this study. However, we must remember that our films are constituted by atoms and nanoparticles of boron within the carbon matrix, whereas, films of [16] rather present an atomic doping. The DLC films of the current study exhibit a distribution of boron nanoparticles in an amorphous matrix of DLC. As reported in an earlier study of a-C:Ni and a-C:Ta films deposited by femtosecond PLD [28], the introduction of metallic nanoparticles in the DLC film by alternative ablation of metallic and graphite targets leads to a decrease of the  $sp^3$  content, due to the graphitization by impingement of the clusters of the doping materials. It seems that a slight content of boron is sufficient to modify the conduction mechanisms compared to a pure DLC, without any dependence with the content of boron, in the range of 2–8%.

Seeing the large increase of resistance at low temperature it is quite natural to apply that kind of new materials to sensitive measurement of temperature. We have then calculated the temperature coefficient of resistance  $\alpha$  for the different DLC films as it is presented in the Fig. 6;  $\alpha$  is defined by an equation  $\alpha = -1/R(T) \frac{dR(T)}{dT}$ . This parameter is used to define the thermometer sensibility. Indeed, for a small difference of temperature, the higher the  $\alpha$ , the larger the variation of the relative resistance. The coefficient can be then compared to other materials used for highly sensi-



**Fig. 6** Temperature coefficient of the resistance for pure DLC and 8% doped DLC as compared to highly nitrogen-doped niobium (NbN)

tive thermometry. Coefficients at 300 K as high as 0.02 (see Table 1) have been obtained what is significantly higher than the typical value of 0.01 related to regular NbN thin films, a common thermometer used for sensitive thermal measurements [7, 9]. Moreover, in the 77–300 K range, alpha values of the present a-C:B (8%) film are systematically higher than alpha values related to NbN, and this difference is more significant as the temperature decreases (see Fig. 6).

Alpha coefficients up to 4% have been obtained with pure DLC using different deposition parameters (fluence and pressure). These values become competitive as compared to YBaCuO or  $VO_x$  thin film thermometers [29]. Hence, this opens up an opportunity for quite interesting thermometric applications for highly sensitive thermal measurement at room temperature in calorimetry or bolometry.

## 4 Conclusion

a-C and a-C:B (2–8%) films have been deposited by femtosecond pulsed laser ablation. Boron-doped DLC films are constituted by boron nano-particles (in the 100 nm range) embedded in the carbonaceous matrix. Electrical measurements have allowed to characterize the resistance and temperature coefficient evolution of the films within the range 77–300 K. The boron-doped and pure DLC films follow correctly the Mott VRH law with a power coefficient in the range of 0.25–0.35, in agreement with other measurements related to amorphous films. This confirms a conduction mechanism based on hopping between localized state near the Fermi level. The deposited a-C and a-C:B films also exhibit temperature coefficients of resistance significantly higher than typical values of 0.01 related to films such as NbN commonly used for sensitive thermal measurements. Further investigations are in progress to perform a more detailed characterization of the films micro- and nano-structure. The objective is to go deeper in the relationships

between the deposition process, the nature of the film and the promising electrical properties reported in this article.

**Acknowledgements** E. André, P. Lachkar, P. Brosse-Marion and the electronic shop for significant technical help and the Région Rhône-Alpes for financial support.

## References

1. J. Robertson, *Mat. Sci. Eng.* **37**, 129 (2002)
2. E. Staryga, G.W. Bak, *Diamond Relat. Mater.* **14**, 23 (2005)
3. C. Godet, J.-P. Kleider, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **14**, 413 (2006)
4. P.N. Vishwakarma, S.V. Subramanyam, *J. Appl. Phys.* **100**, 113702 (2006)
5. R. Cabanel, J. Chaussy, J. Geneste, J. Mazuer, J.C. Villégier, *Thin Solid Films* **185**, 145 (1990)
6. F. Fominaya, T. Fournier, P. Gandit, J. Chaussy, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4191 (1997)
7. O. Bourgeois, S. Skipetrov, F. Ong, J. Chaussy, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057007 (2005)
8. D.W. Denlinger, A.N. Abarra, K. Allen, P.W. Rooney, M.T. Messer, S.K. Watson, F. Hellman, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 946 (1994)
9. O. Bourgeois, E. André, C. Macovei, J. Chaussy, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 126108 (2006)
10. M. Chhowalla, Y. Yin, G.A. Amaratunga, D.R. McKenzie, T. Frauenheim, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2344 (1996)
11. S. Nekkanty, M.E. Walter, *Surf. Coat. Technol.* **183**, 1 (2004)
12. Z.Q. Ma, B.X. Liu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **69**, 339 (2001)
13. W. Kautek, S. Pentzien, A. Conradi, J. Krüger, K.W. Brzezinka, *Appl. Surf. Sci.* **106**, 158 (1996)
14. H.F. Cheng, F.Y. Chuang, C.H. Tsai, W.C. Wang, C.M. Huang, I.N. Lin, *Appl. Surf. Sci.* **142**, 504 (1999)
15. Y. Suda, Y. Suganuma, Y. Sakai, K. Suzuki, J. Tsujino, N. Homma, *Appl. Surf. Sci.* **197–198**, 603 (2002)
16. X. Tian, M. Rusop, Y. Hayashi, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L970 (2002)
17. X.M. Tian, M. Rusop, Y. Hayashi, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **77**, 105 (2003)
18. F. Qian, V. Craciun, R.K. Singh, S.D. Dutta, P.P. Pronko, *J. Appl. Phys.* **86**, 2281 (1999)
19. G. Garrelie, A.S. Loir, C. Donnet, F. Rogemond, R. Le Harzic, M. Belin, E. Audouard, P. Laporte, *Surf. Coat. Technol.* **163–164**, 306 (2003)
20. A.S. Loir, F. Garrelie, C. Donnet, M. Belin, B. Forest, F. Rogemond, P. Laporte, *Thin Solid Films* **453–454**, 531 (2004)
21. S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman, D. Fisher, I. Gouzman, Z. Henis, S. Pecker, Y. Horovitz, M. Fraenkel, S. Maman, Y. Lereah, *Phys. Rev. B* **69**, 144119 (2004)
22. S. Amoroso, G. Ausanio, R. Bruzzese, M. Vitiello, X. Wang, *Phys. Rev. B* **71**, 33406 (2005)
23. N. Benchikh, F. Garrelie, C. Donnet, B. Bouchet-Fabre, K. Wolski, F. Rogemond, A.S. Loir, J.L. Subtil, *Thin Solid Films* **482**, 287 (2005)
24. N. Benchikh, F. Garrelie, K. Wolski, C. Donnet, R.Y. Fillit, F. Rogemond, J.L. Subtil, J.N. Rouzaud, J.Y. Laval, *Thin Solid Films* **494**, 98 (2006)
25. N. Benchikh, F. Garrelie, C. Donnet, K. Wolski, R.Y. Fillit, F. Rogemond, J.L. Subtil, J.N. Rouzaud, J.Y. Laval, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 6272 (2006)
26. P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 287 (1985)
27. F. Garrelie, A.S. Loir, F. Goutaland, R. Le Harzic, B. Angleraud, Y. Ouerdane, P. Laporte, *SPIE Proc.* **4760**, 301 (2002)
28. N. Sbai-Benchikh, Thesis, University Saint-Etienne (2004)
29. P.C. Shan, Z. Celik-Butler, D.P. Butler, A. Jahanzeb, C.M. Travers, W. Kula, R. Sobolewski, *J. Appl. Phys.* **80**, 7118 (1996)



## Structural and electrical characterization of boron-containing diamond-like carbon films deposited by femtosecond pulsed laser ablation

A. Sikora<sup>a</sup>, A. Berkesse<sup>b</sup>, O. Bourgeois<sup>b</sup>, J.-L. Garden<sup>b</sup>, C. Guerret-Piécourt<sup>c</sup>, J.-N. Rouzaud<sup>d</sup>, A.-S. Loir<sup>a,\*</sup>, F. Garrelie<sup>a</sup>, C. Donnet<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Hubert Curien, UMR CNRS 5516, Université Jean Monnet, 18 Rue Pr. B. Lauras, 42000 Saint-Etienne, France

<sup>b</sup> Institut Néel, UPR 2940 CNRS, 25 Avenue des Martyrs, 38042 GRENOBLE Cedex 9, France

<sup>c</sup> Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, UMR 5513 CNRS, Ecole Centrale de Lyon, 36 Avenue Guy de Collongue, 69134 ECULLY Cedex, France

<sup>d</sup> Laboratoire de Géologie, UMR 8538 CNRS, Ecole Normale Supérieure, 45 Rue d'Ulm, 75230 Paris Cedex 05, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 1 May 2008

Received in revised form 26 June 2008

Accepted 17 July 2008

Available online 5 August 2008

#### Keywords:

Boron-doped DLC

Femtosecond

Pulsed laser deposition

Resistivity

### ABSTRACT

The present study investigates the influence of the incorporation of boron in Diamond-Like Carbon (DLC) films deposited by femtosecond laser ablation, on the structure and electrical properties of the coatings within the temperature range 70–300 K. Doping with boron has been performed by ablating alternatively graphite and boron targets. The film structure and composition have been highlighted by coupling Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscopy equipped with a field emission gun (SEM-FEG) and High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM). Boron dilution ranges between 2 and 8% and appears as nanometer size clusters embedded in the DLC matrix. Typical resistivity values are 100 W cm for pure a-C films, down to few W cm for a-C:B films at room temperature. The resistance decreases exponentially when the temperature increases in the range 70–300 K. The results are discussed considering the classical model of hopping conduction in thin films. Some coatings show temperature coefficients of resistance (TCR) as high as 3.85%. TCRs decrease when the doping increases. Such high values of TCR may have interests in the use of these films as thermometer elements in micro and nanodevices.

© 2008 Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

### 1. Introduction

Diamond-like carbon (DLC) films are very attractive and valuable because of their exclusive capacity to present a combination of unique properties which can be tailored over a wide range, depending on the deposition process: tribological, electrical or functionalization properties [1]. Introduction of foreign elements, including metals allows an accurate control of electrical conduction properties and may give to DLC coatings a semiconducting behavior. It has been demonstrated that the electrical properties of DLC are strongly dependent on the physical structure of the thin film [2] and on the deposition procedure: sputtering, pulsed laser deposition, etc.

The present study investigates the influence of the incorporation of boron in Diamond-Like Carbon (DLC) films deposited by using femtosecond pulsed laser deposition (PLD) on the structure and electrical properties of the coatings within a temperature range of 77–300 K. The final objective is to identify the potentialities of a-C:B coatings in thin film thermometry within this temperature range. It is commonly accepted that for doped amorphous carbon

materials the conduction mechanism for electrons is dominated by hopping transport either in hydrogen doped [3] or boron doped [4] DLC due to metal to insulator transition as the temperature is lowered. Materials exhibiting metal to insulator transition have been already widely used as resistive thermometer at low temperature [5–7] and over larger temperature ranges [8,9]. Due to a significant increase of resistance as the temperature is lowered, niobium nitride (NbN) as well as amorphous Nb–Si films are used to design sensitive thin film resistive thermometers. There is nowadays an increasing demand for more highly sensitive thermometers for temperature measurements closer to room temperature, especially in nanocalorimetry for applications in nanomagnetism, biophysics or infrared bolometry.

In the past years, various techniques, including vacuum arc [10], magnetron sputtering [11], arc discharge plasma CVD [12], thermal CVD [4] and pulsed laser deposition (PLD) [13–17] have been chosen to deposit boron-doped DLC films. PLD is widely used for the deposition of various thin films, in particular, near room temperature, pure DLC films with a predominance of sp<sup>3</sup> hybridization [18], and doped/alloyed DLC films, thanks to an accurate control of the concentration of the incorporated foreign elements. For a few years, pulsed laser ablation is performed using femtosecond pulse duration, with an increase of the kinetic energy of the

\* Corresponding author. Tel.: +33 (0)4 77 91 58 01; fax: +33 (0)4 77 91 57 81.  
E-mail address: [anne.sophie.loir@univ-st-etienne.fr](mailto:anne.sophie.loir@univ-st-etienne.fr) (A.-S. Loir).



ejected particles up to a few kiloelectronvolts [19]. In such conditions, original film properties may be achieved, including lower stress and higher adhesion [18,20]. In the femtosecond regime, clusters of a few tens nanometers of diameter [21,22] are generally formed during the ablation of most materials. These particles may be incorporated into the carbonaceous network by co-ablation of carbon and an other material [23–25]. The objective of the present work is to deposit, by femtosecond PLD, a-C:B films containing boron nano-sized clusters embedded in the carbonaceous matrix, and to characterize their electrical resistivity in the temperature range of 77–300 K, depending on the boron concentration.

## 2. Experimental

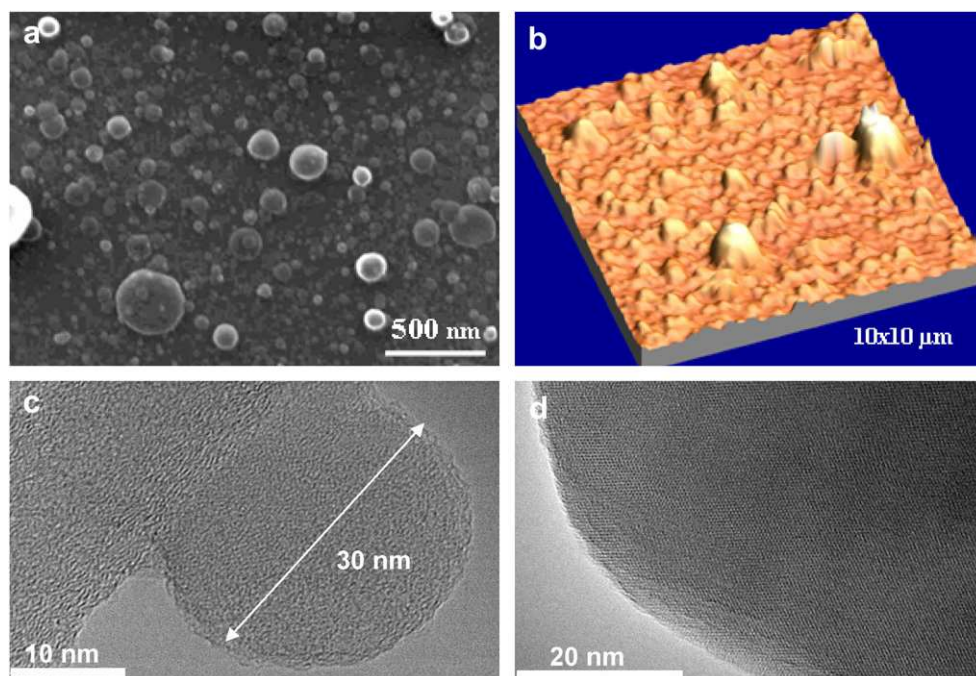
Boron-containing DLC films have been deposited by alternatively ablating graphite (purity 99.997%) and boron (purity 99.97%) targets in a deposition chamber evacuated to a base pressure of  $10^{-4}$  Pa. The films have been deposited at room temperature onto sapphire and *n*-type silicon substrates. The femtosecond laser (Concerto, BMI/TCL,  $\lambda = 800$  nm, pulse duration 150 fs, repetition rate 1 kHz, energy per pulse 1.2 mJ) has been used with the same parameters detailed elsewhere [23]. The energy density has been set to  $5 \text{ J cm}^{-2}$  ( $\pm 20\%$ ). The irradiation times on the boron and carbon targets have been selected to achieve the desired stoichiometry, taking into account the deposition rate of each element (deposition rate of carbon =  $34 \text{ nm min}^{-1}$ , deposition rate of boron =  $21 \text{ nm min}^{-1}$ ). Typically 23 runs of 1 s with boron crossed with 24 runs of 14 s with carbon lead to a 4% boron-doped DLC film with a thickness of about 200 nm. The last ablated species is systematically carbon. Boron concentrations of 2, 4 and 8 at% have been studied. Pure a-C and boron films with similar thicknesses have been also deposited for an experimental comparison. Atomic Force Microscopy (AFM) observations have been carried out in the contact mode in air by using a VEECO® CP-II atomic force microscope. The film surfaces have been observed by using a scanning electron microscope equipped with a field emission gun (FEG-SEM, JEOL 6500F). High Resolution Transmission Electron Microscopy

(HRTEM) has been carried out on a JEOL 2010 microscope equipped with a field emission gun and operating at 200 kV. Pure boron coatings have been directly deposited on a classical TEM copper grid (diameter of 3 mm), previously covered by a holey amorphous carbon film. Examination of the sample was focused on parts of the sample lying across the holes to obtain information free of the contribution of the supporting carbon film.

A standard four-probe technique has been used to measure the electrical resistance of the films. The measurements have been performed on sapphire substrates by using four platinum electrical leads: two for the current application and two for the voltage. A specific measurement chain has been used based on a very low dc current source down to nanoampere and a dc voltmeter in the ohmic regime. The electrical experiment has been carried out in a 4He cryostat in order to sweep the temperature from 4 to 300 K. Due to very high resistance of the DLC, most of the samples have been characterized over a reduced temperature range from 50 K or higher temperature up to 300 K. The sample area relevant for the calculation of the resistance is the surface between the voltage leads: 0.5 mm long and 2 mm large for a thickness of thin films of 200 nm.

## 3. Results and discussion

Pure boron film has been observed by FEG-SEM and AFM (Fig. 1(a) and (b)). These pictures show evidences of the nanostructure of the film surface. A wide size distribution of spherical boron particles (from few tens to few hundreds nanometers) is observed. The use of other elements in many femtosecond PLD thin coatings has also exhibited this kind of particles [21,22,24]. Typical clusters observed by HRTEM have been depicted in Fig. 1(c) and (d). The smallest and the biggest ones exhibit a diameter of about 30 nm (as shown in Fig. 1(c)) and 150 nm, respectively. The first observations give evidences of amorphous state for the smallest nodules whereas the biggest ones are entirely crystallized, as already observed for Ta clusters deposition by femtosecond PLD [26]. Other studies are under progress in order to elucidate and



**Fig. 1.** FEG-SEM (a), 3D AFM (b) topography images, HRTEM ((c) and (d)) structure images of a 100% boron film. Typical smallest and a part of the biggest boron clusters are represented ((c) and (d), respectively).

confirm the crystallographic structure of boron particles. For the B-doped films, the same type of nodules has been also evidenced and these clusters seem obviously to be less numerous compared to the pure boron films. The DLC matrix between the nodules appears to be quite smooth, with an average roughness previously measured of about 1 nm for pure DLC films deposited in similar conditions [26].

The resistance vs. temperature of pure and 8% boron-doped DLC films have been measured. A strong increase of resistance is observed as the temperature is lowered as expected in the case of a metal to insulator transition; the measured electrical characteristics are assembled in Table 1.

In the case of regular variable range hopping (VRH) conduction processes the following law is expected for the variation of the resistance of amorphous disordered electronic systems.

$$R(T) = R_0 \exp(T_0/T)^x \tag{1}$$

where  $R_0$  and  $T_0$  are parameters related to the density of state at the Fermi energy and to the localisation length (see Refs. [3,27]) and  $x = 0.25$  for 3D systems.

In order to better understand the mechanisms underlying the electrical conduction the logarithm of the resistance vs.  $T^{-0.25}$  has been drawn in Fig. 2. Pure DLC and boron-doped DLC seem to follow correctly the Mott VRH law. The  $x$  exponent (depending on the samples) ranges between 0.25 and 0.35 which is in agreement with previous measurements confirming a conduction mechanism based on hopping between localized state near the Fermi level [4].

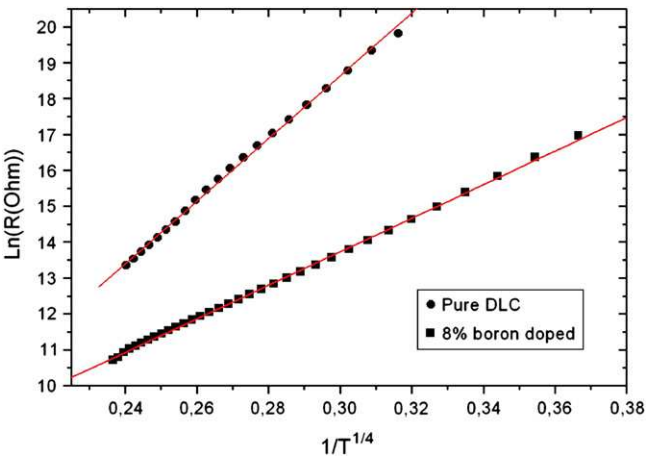
In Fig. 3, a log–log scale has been used to represent all the different dopings studied. The a-C, as previously mentioned, is in a stronger localized phase as compared to a-C:B whatever the doping level.

A decrease of the resistivity is observed with the introduction of boron in the carbon network, which seems to be quite independent on the amount of boron in the range of 2–8%. This behavior has been confirmed yet by Kleinsorge et al. for a-C:B films deposited with a filtered cathodic vacuum arc system [28] but is completely opposite to the observations reported by Tian et al. [16] where the resistivity of the boron-doped DLC film shows a small decrease for a small amount of boron (1%) and finally increases with boron content for larger amount. However, the resistivity of the undoped DLC films is significantly different in those studies, which both lead to comparable values of resistivity of a-C:B films, in the  $10^1$ – $10^2$  Ohm cm range. This is significantly higher than the resistivity values obtained in our films, in the 1–5 Ohm cm range. Films of Ref. [16] have been deposited by nanosecond PLD and may probably exhibit an atomic doping whereas our films obtained by femto-second PLD exhibit a distribution of boron nanoparticles in an amorphous matrix of DLC. Such a difference in the architecture of the film may explain why we do not obtain similar resistivity values for similar boron concentrations. Moreover, as reported in an earlier study related to a-C:Ni and a-C:Ta films deposited by femtosecond PLD [29], the introduction of metallic nanoparticles in a DLC film leads to a decrease of the  $sp^3$  content, due to the

**Table 1**  
Summary of the electrical characteristics of pure and boron-doped DLC thin films as compared to regular room temperature NbN thermometer [9]

Sample	Doping	$R_{77K}$ (MΩ)	$R_{300K}$ (kΩ)	$\rho_{300K}$ (Ω cm)	$R_{square}^{300K}$ (kΩ m <sup>-1</sup> )	$\alpha_{300K}(K^{-1})$
AS16	0%	X	1250	100	5100	0.02
AS36	2%	6.64	26.67	2.13	106.67	0.01
AS39	4%	6.79	12.93	1.3	51.72	0.004
AS49	8%	5.32	57.74	4.61	230.96	0.012
NbN	X	0.009	0.308	0.025	1.23	0.01

$R_{square}^{300K}$  is the resistance per square and  $\alpha_{300K}(K^{-1})$  is the temperature coefficient as defined in the text, both calculated at 300 K.



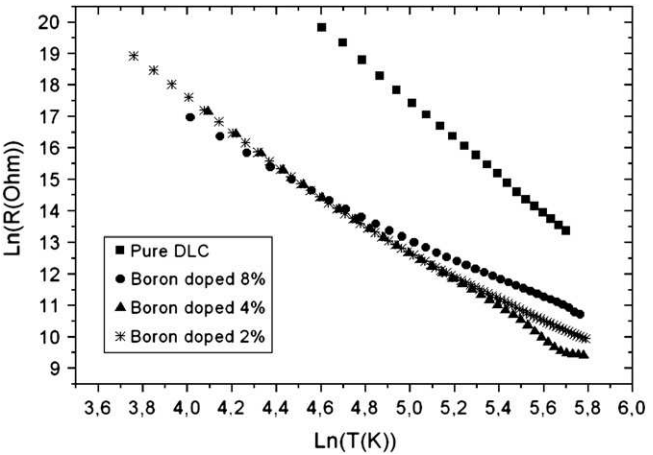
**Fig. 2.** Logarithm of the resistance vs.  $T^{-0.25}$  for pure DLC and 8% boron-doped DLC. The straight lines are simple linear fits following the Mott law of variable range hopping conduction.

graphitization by impingement of the clusters of the doping materials. This nanoparticle bombardment during the film growth, combined with the incorporation of boron is sufficient to modify the resistivity value of the doped films, compared to pure DLC, without any spectacular dependence with the boron content in the range of 2–8%.

Considering the large increase of resistance at low temperature, it is quite natural to apply that kind of new materials to sensitive measurement of temperature. We have then calculated the temperature coefficient of resistance  $\alpha$ , which evaluates the thermometer sensibility, for the different DLC films as it is presented in Fig. 4;  $\alpha$  is defined by

$$\alpha = \frac{1}{R(T)} \frac{dR(T)}{dT} \tag{2}$$

Indeed, for a small difference of temperature, the higher the  $\alpha$  is, the larger the variation of the relative resistance is. The coefficient can be then compared to other materials used for highly sensitive thermometry. Coefficients at 300 K as high as 0.02 (see Table 1) have been obtained which is significantly higher than the typical 0.01 value related to regular NbN thin films, a common thermometer used for sensitive thermal measurements [7,9]. Moreover, in the 77–300 K range,  $\alpha$  values of the present a-C:B (8%) film are



**Fig. 3.** Logarithm of the resistance vs.  $\ln(T)$ . A clear difference between pure and doped DLCs is illustrated.

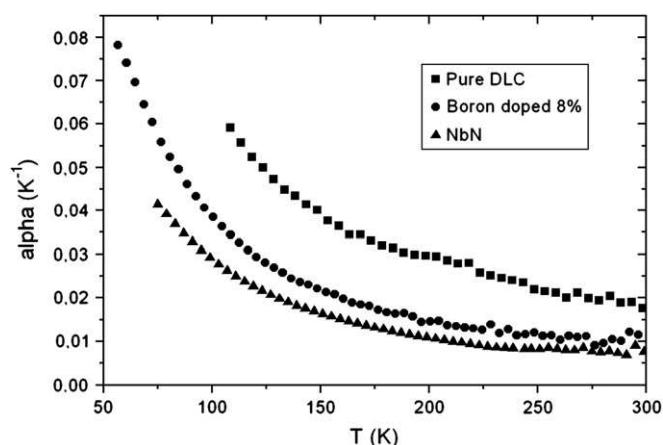


Fig. 4. Temperature coefficient of the resistance for pure DLC and 8% doped DLC as compared to highly nitrogen doped niobium (NbN).

systematically higher than  $\alpha$  values related to NbN, and this difference is more significant as the temperature decreases (see Fig. 4).

The use of different deposition parameters (fluence and pressure) for pure DLC leads to  $\alpha$  coefficients up to 4%. These values become competitive as compared to YBaCuO or VO<sub>x</sub> thin film thermometers [30]. Hence this opens up quite interesting thermometric applications for highly sensitive thermal measurement at room temperature in calorimetry or bolometry.

#### 4. Conclusion

Femtosecond pulsed laser ablation is used to deposit pure boron, a-C and a-C:B (2–8%) films. Boron-doped DLC films are constituted by boron nanoparticles embedded in the carbonaceous matrix. According to the diameter of these boron clusters, their nanostructure is either amorphous or crystallized. Electrical measurements have allowed to characterize the resistance and temperature coefficient evolution of the films within the range 77–300 K. The boron doped and pure DLC films follow correctly the Mott VRH law with a power coefficient in the 0.25–0.35 range. This confirms a conduction mechanism based on hopping between localized state near the Fermi level. Further investigations are in progress to try to determine more precisely the film nanostructure. The goal is to go deeper in the relationships between the deposition process, the nature of the film and the promising electrical properties reported in this article.

#### Acknowledgements

The authors acknowledge E. André, P. Lachkar, P. Brosse-Marion and the electronic shop for significant technical helps, the Région Rhône-Alpes and the Agence Nationale de la Recherche (ANR Programme Blanc 2007) for financial support.

#### References

- [1] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng.* 37 (2002) 129.
- [2] E. Staryga, G.W. Bak, *Diamond Relat. Mater.* 14 (2005) 23.
- [3] C. Godet, J.-P. Kleider, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 14 (2006) 413.
- [4] P.N. Vishwakarma, S.V. Subramanyam, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 113702.
- [5] R. Cabanel, J. Chaussy, J. Geneste, J. Mazuer, J.C. Villegier, *Thin Solid Films* 185 (1990) 145.
- [6] F. Fominaya, T. Fournier, P. Gandit, J. Chaussy, *Rev. Sci. Instrum.* 68 (1997) 4191.
- [7] O. Bourgeois, S. Skipetrov, F. Ong, J. Chaussy, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 057007.
- [8] D.W. Denlinger, A.N. Abarra, K. Allen, P.W. Rooney, M.T. Messer, S.K. Watson, F. Hellman, *Rev. Sci. Instrum.* 65 (1994) 946.
- [9] O. Bourgeois, E. Andre, C. Macovei, J. Chaussy, *Rev. Sci. Instrum.* 77 (2006) 126108.
- [10] M. Chhowalla, Y. Yin, G.A. Amarantunga, D.R. McKenzie, T. Frauenheim, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2344.
- [11] S. Nekkanty, M.E. Walter, *Surf. Coat. Technol.* 183 (2004) 1.
- [12] Z.Q. Ma, B.X. Liu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 69 (2001) 339.
- [13] W. Kautek, S. Pentzien, A. Conradi, J. Krüger, K.W. Brzezinka, *Appl. Surf. Sci.* 106 (1996) 158.
- [14] H.F. Cheng, F.Y. Chuang, C.H. Tsai, W.C. Wang, C.M. Huang, I.N. Lin, *Appl. Surf. Sci.* 142 (1999) 504.
- [15] Y. Suda, Y. Suganuma, Y. Sakai, K. Suzuki, J. Tsujino, N. Homma, *Appl. Surf. Sci.* 197–198 (2002) 603.
- [16] X. Tian, M. Rusop, Y. Hayashi, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) L970.
- [17] X.M. Tian, M. Rusop, Y. Hayashi, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 77 (2003) 105.
- [18] F. Garrelie, A.S. Loir, C. Donnet, F. Rogemond, R. Le Harzic, M. Belin, E. Audouard, P. Laporte, *Surf. Coat. Technol.* 163–164 (2003) 306.
- [19] F. Qian, V. Craciun, R.K. Singh, S.D. Dutta, P.P. Pronko, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 2281.
- [20] A.S. Loir, F. Garrelie, C. Donnet, M. Belin, B. Forest, F. Rogemond, P. Laporte, *Thin Solid Films* 453–454 (2004) 531.
- [21] S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman, D. Fisher, I. Gouzman, Z. Henis, S. Pecker, Y. Horowitz, M. Fraenkel, S. Maman, Y. Lereah, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 144119.
- [22] S. Amoroso, G. Ausanio, R. Bruzzese, M. Vitiello, X. Wang, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 33406.
- [23] N. Benchikh, F. Garrelie, C. Donnet, B. Bouchet-Fabre, K. Wolski, F. Rogemond, A.S. Loir, J.L. Subtil, *Thin Solid Films* 482 (2005) 287.
- [24] N. Benchikh, F. Garrelie, K. Wolski, C. Donnet, R.Y. Fillit, F. Rogemond, J.L. Subtil, J.N. Rouzaud, J.Y. Laval, *Thin Solid Films* 494 (2006) 98.
- [25] N. Benchikh, F. Garrelie, C. Donnet, K. Wolski, R.Y. Fillit, F. Rogemond, J.L. Subtil, J.N. Rouzaud, J.Y. Laval, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 6272.
- [26] F. Garrelie, A.S. Loir, F. Goutaland, R. Le Harzic, B. Angleraud, Y. Ouerdane, P. Laporte, *SPIE Proc.* 4760 (2002) 301.
- [27] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* 52 (1985) 287.
- [28] B. Kleinsorge, A. Ilie, M. Chhowalla, W. Fukarek, W.I. Milne, J. Robertson, *Diamond Relat. Mater.* 7 (1998) 472.
- [29] N. Sbai-Benchikh, Thesis, University Saint-Etienne, 2004.
- [30] P.C. Shan, Z. Celik-Butler, D.P. Butler, A. Jahanzeb, C.M. Travers, W. Kula, R. Sobolewski, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 7118.





Contents lists available at ScienceDirect

## Thin Solid Films

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/tsf](http://www.elsevier.com/locate/tsf)

# Effect of boron incorporation on the structure and electrical properties of diamond-like carbon films deposited by femtosecond and nanosecond pulsed laser ablation

A. Sikora<sup>a</sup>, O. Bourgeois<sup>b</sup>, J.C. Sanchez-Lopez<sup>c</sup>, J.-N. Rouzaud<sup>d</sup>, T.C. Rojas<sup>c</sup>, A.-S. Loir<sup>a</sup>, J.-L. Garden<sup>b</sup>, F. Garrelie<sup>a</sup>, C. Donnet<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Hubert Curien, UMR 5516 CNRS, Université Jean Monnet, 18 Rue Pr. Benoit Lauras, 42000 Saint-Etienne, France

<sup>b</sup> Institut Néel, UPR 2940 CNRS, 25 Avenue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex 9, France

<sup>c</sup> Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Avda. Américo Vespucio, 49 41092 Sevilla, Spain

<sup>d</sup> Laboratoire de Géologie, UMR 8538 CNRS, Ecole Normale Supérieure, 45 Rue d'Ulm, 75230 Paris Cedex 05, France

## ARTICLE INFO

Available online xxxx

## Keywords:

Diamond-like carbon  
Pulsed laser deposition  
Boron  
Femtosecond  
Nanosecond  
EELS  
Electrical properties

## ABSTRACT

The influence of the incorporation of boron in diamond-like carbon (DLC) films on the microstructure of the coatings has been investigated. The boron-containing DLC films (a-C:B) have been deposited by pulsed laser deposition (PLD) at room temperature in high vacuum conditions, by ablating graphite and boron targets either with a femtosecond pulsed laser (800 nm, 150 fs, fs-DLC) or with a nanosecond pulsed laser (248 nm, 20 ns, ns-DLC). Alternative ablation of the graphite and boron targets has been carried out to deposit the a-C:B films. The film structure and composition have been highlighted by coupling Field Emission Scanning Electron Microscopy, Electron Energy Loss Spectroscopy and High Resolution Transmission Electron Microscopy. Using the B K-edge, EELS characterization reveals the boron effect on the carbon bonding. Moreover, the plasmon energy reveals a tendency of graphitization associated to the boron doping. Pure boron particles have been characterized by HRTEM and reveal that those particles are amorphous or crystallized. The nanostructures of the boron-doped ns-DLC and the boron-doped fs-DLC are thus compared. In particular, the incorporation of boron in the DLC matrix is highlighted, depending on the laser used for deposition. Electrical measurements show that some of these films have potentialities to be used in low temperature thermometry, considering their conductivity and temperature coefficient of resistance (TCR) estimated within the temperature range 160–300 K.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

If diamond-like carbon (DLC) films are now industrial materials in the field of tribology and mechanical engineering [1], much attention is now dedicated to the optimization of other functional properties, including surface electric conduction. Introduction of foreign atoms, as doping or alloying elements, in the DLC matrix may significantly affect the conduction mechanisms and lead to a controlled semiconducting behaviour in most cases [2]. In previous published works [3], we have highlighted the ability of pulsed laser deposition (PLD) to tailor the composition of doped and alloyed DLC, in particular by the incorporation of nano-sized metallic clusters in the carbon network. This opens a wide range of applications, including the use of such DLC films deposited onto electrodes for biosensor design [4]. The introduction of boron in DLC films by various deposition methods

has been studied from the past ten years [5–18]. The objective was to improve the knowledge of the carbon–boron system in terms of film properties and nanostructures, as well as to identify technological fields which may include such films in their devices. Some film properties, including hardness or stress, depend on the boron concentration in a similar way compared to other heteroatoms such as metals. However boron incorporation is able to promote specific film functional properties, depending on boron carbon bonds, boron carbide phases and carbon hybridizations influenced by boron introduction in the DLC matrix.

Recently, we have reported electrical measurements and structural characterizations performed on boron-doped DLC films (a-C:B, with a boron concentration within 2 and 8%) deposited by femtosecond laser ablation [19,20]. The film resistance was measured between 77 and 300 K using a four probe technique. The boron-doped and pure DLC films follow the Mott Variable Range Hopping (VRH) law with a power coefficient in the 0.25–0.35 range, in agreement with other measurements related to amorphous films. This confirms a conduction mechanism based on hopping between localized states

\* Corresponding author.

E-mail address: [christophe.donnet@univ-st-etienne.fr](mailto:christophe.donnet@univ-st-etienne.fr) (C. Donnet).



near the Fermi level. The deposited a-C and a-C:B films also exhibited temperature coefficients of resistance in the 1–4% range, which become competitive in comparison to usual thermometric thin films [21].

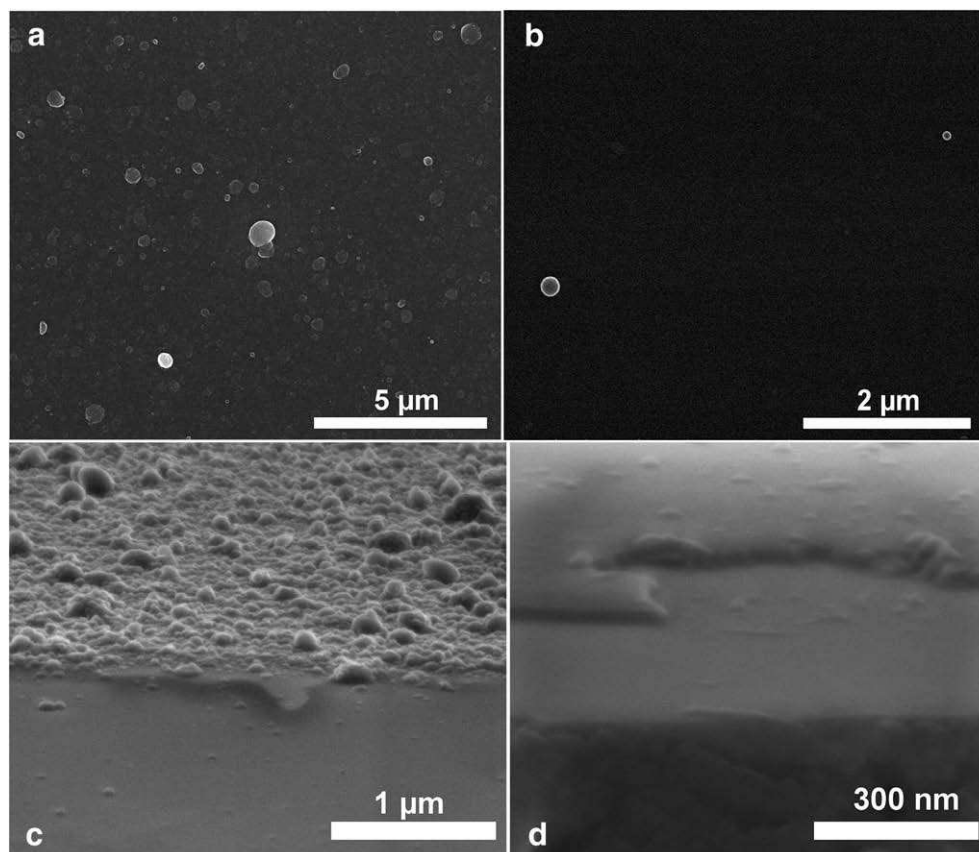
The objective of the present work is to extend the ability of PLD to control the nanostructure and the electrical properties of a-C:B films (B content within 2–16%), by ablating the C and B targets either by a nanosecond (noted ns-PLD) or by a femtosecond (noted fs-PLD) pulsed laser. Indeed femtosecond pulsed laser irradiation of a solid target can significantly reduce the extent of heat diffusion into the target and bring materials into highly non-equilibrium states. [22,23]. The subsequent relaxation results in the ablation of the target surface through various mechanisms, including phase explosion [24] or explosive melting [25], with the possible formation of nanoparticles identified by mass spectrometry analyses and fast imaging of the plasma plume [26,27]. Thus fs-PLD leads to the formation of self-assembled nanostructured films with grain sizes in the nanometer scale and properties significantly different from ns-PLD films [28–34]. These observations considerably widen the potentialities of PLD to deposit nanocomposite or nanolayered coatings with complex compositions. The comparison between ns-PLD and fs-PLD, for a specific heteroatom such as boron introduced into the DLC film, is thus of prime interest both from fundamental and applicative points of view.

## 2. Experimental

Boron-containing DLC films have been deposited by alternatively ablating graphite (purity 99.997%) and boron (purity 99.97%) targets in a deposition chamber evacuated to a base pressure of  $10^{-4}$  Pa. The films have been deposited at room temperature onto sapphire and n-type silicon substrates. In the case of fs-PLD, the laser was a Ti-

sapphire (Concerto BMI/TCL), with a wavelength of 800 nm, a pulse duration of 150 fs, a repetition rate of 1 kHz and an energy per pulse of 1.2 mJ. The energy density has been set to  $5 \text{ J cm}^{-2}$  ( $\pm 20\%$ ). In the case of ns-PLD, the laser was an excimer laser, working at 248 nm, with pulse duration of 20 ns, an energy per pulse of 400 mJ and a repetition rate of 10 Hz. DLC films deposition is carried out at a fluence of about  $40 \text{ J cm}^{-2}$  in order to enhance the amount of  $\text{sp}^3$  content. Due to the specific behaviour of nanosecond ablation, with a high content of micron-sized particles deposition at high fluence values, and in order to enhance the atomic dilution of boron in the DLC matrix, boron deposition has been performed at a lower fluence of about  $6 \text{ J cm}^{-2}$ , by using a beam splitter on the beam path. The irradiation times on the boron and carbon targets have been selected to achieve the desired boron/carbon ratio in the deposited film, taking into account the deposition rate (in  $\text{nm min}^{-1}$ ) of each element, estimated with pure carbon and boron deposition. The final top layer is systematically carbon. Boron estimated concentrations of 4, 8 and 16 at.% have been studied, respectively labeled 4-, 8- and 16-fs or -ns, depending on the laser used. Pure a-C and boron films with similar thicknesses have been also deposited for comparison.

Films have been investigated by scanning electron microscopy (field emission gun, FEG-SEM from FEI), by high resolution transmission electron microscopy (field emission gun, 200 kV, HRTEM), as described elsewhere [20], and energy electron loss spectroscopy (EELS). EELS measurements were carried out with a Philips CM200 microscope operating at 200 kV and equipped with a parallel detection EELS spectrometer from Gatan (766–2 K). The B and C K-edges and low-loss regions were recorded with an energy resolution of 1.2 eV. Commercial  $\text{B}_4\text{C}$  and graphite powders (Sigma-Aldrich) as well as pure carbon and boron films deposited with the same laser equipment were measured under the same conditions as reference compounds. The spectra were aligned using the  $\pi$  transition



**Fig. 1.** FEG-SEM images of a 8% boron-doped DLC deposited by a) fs-PLD and b) by ns-PLD. FEG-SEM images of pure boron film (edge of the deposited films) deposited c) by fs-PLD and d) by ns-PLD.

of B K-edge at 191.0 eV. A standard four probes technique has been used to measure the electrical resistance of the films between 50 K and 300 K, as described elsewhere [19].

### 3. Results and discussion

FEG-SEM images of the 8% boron-doped fs-DLC (8-fs) and ns-DLC (8-ns) films are depicted Fig. 1a and b respectively. As described previously [19], the boron-doped DLC deposited by fs-PLD (fs-8) consists of nanoparticles embedded in the DLC matrix, which is consistent with Fig. 1c showing a pure boron film (thickness about 150 nm) deposited by fs-PLD in similar conditions. Alternatively, the doped ns-DLC (8-ns) film appears quite smooth, despite the presence of only two spherical nanoparticles on the image depicted (Fig. 1b). Such an observation is also consistent with Fig. 1d exhibiting a continuous pure boron film (thickness about 30 nm) obtained by ns-PLD in similar conditions. Thus, with our specific ns-PLD process, the morphology of the fs-8 and ns-8 films are drastically different. This is consistent with previous studies reported in our introduction, showing that fs-PLD can embed doping elements in DLC as nanoparticles, whereas ns-PLD induces an atomic dilution of most of dopants.

The high resolution structure (deduced from HRTEM investigations) of pure boron films deposited by fs-PLD and ns-PLD are depicted in Fig. 2a–b and c–d respectively. Both ns-PLD and fs-PLD produce amorphous (Fig. 2a and c) and crystallized (Fig. 2b and d) boron structures. The presence of both amorphous and crystallized structures deposited by PLD has been already observed with other elements, including metals such as tantalum [3]. Forthcoming investigations are in progress to elucidate the crystallographic structure of boron.

By means of quantitative EELS measurements the boron contents incorporated into the films were estimated between 1.5 and 11.4 at.%. We observe that those boron concentrations are systematically lower than the boron concentrations expected from the experimental procedure although they are found proportional. This difference is probably due to the existence of boron nanoparticles as the estimated

B concentration corresponds to areas free of these features. Nevertheless a proportionality between the expected boron concentration and the boron concentration deduced from EELS is observed. However the major interest of EELS in the present study is to compare the spectra of our samples to selected references both in the plasmon peaks of the low-loss region and the B K- and C K-edges. The low-loss regions of the a-C:B films (not shown here) display a prominent peak between 24 and 26 eV due to the excitation of all valence electrons (volume Plasmon). These energy values are plotted in Fig. 3 for all the samples under study, together with the values found for amorphous carbon (a-C), graphite, boron carbide and diamond standards. Initially, the plasmon peak related to the fs-DLC is situated at 25.2 eV between those of amorphous carbon and graphite (highly ordered 100%  $sp^2$  bounded C). By introducing a small B content (4-fs) the plasmon energy shows a slight increase to 25.6 eV that can be correlated to a certain ordering of initial very high disordered  $sp^2$  C structure. However, further B-doping results in a continuous decrease invoking that another phenomenon has to be considered besides the ordering trend of the  $sp^2$  graphitic domains. The reasons behind this drop have to be found in the formation of B–C and B–B bonds modifying the electronic structure of the valence band. The values of  $B_4C$  (24.3 eV) and fs-B (21.5 eV) are lower, thus justifying the diminution of the low-loss energy plasmon peaks. Comparatively, ns-DLC samples always exhibit higher values than their homologous samples from the femto series. The 8-ns sample shows a slight increase above the reference of graphite (26.4 eV) that can be attributed to an increase of diamond-like character (i.e. C  $sp^3$  content) whose plasmon peak is found at  $\approx 33$  eV [35]. Fig. 4 displays the B K-edge (a) and C K-edge (b) for the samples under study and the reference compounds. The comparison of the electron energy-loss near-edge structure (ELNES) features allows to identify changes in the atomic environment in the film network. The spectra of the a-C:B samples are dominated by a characteristic  $\pi$  resonance at  $\sim 191$  eV followed by a broad peak  $\sigma$  peak centred at  $\sim 201$  eV. An increase of the  $\pi$  peak intensity together with a fine structure in the  $\sigma$  peak is associated to the increment of the boron content. These features show similarities with the ELNES features observed in  $B_4C$  and carbaborides

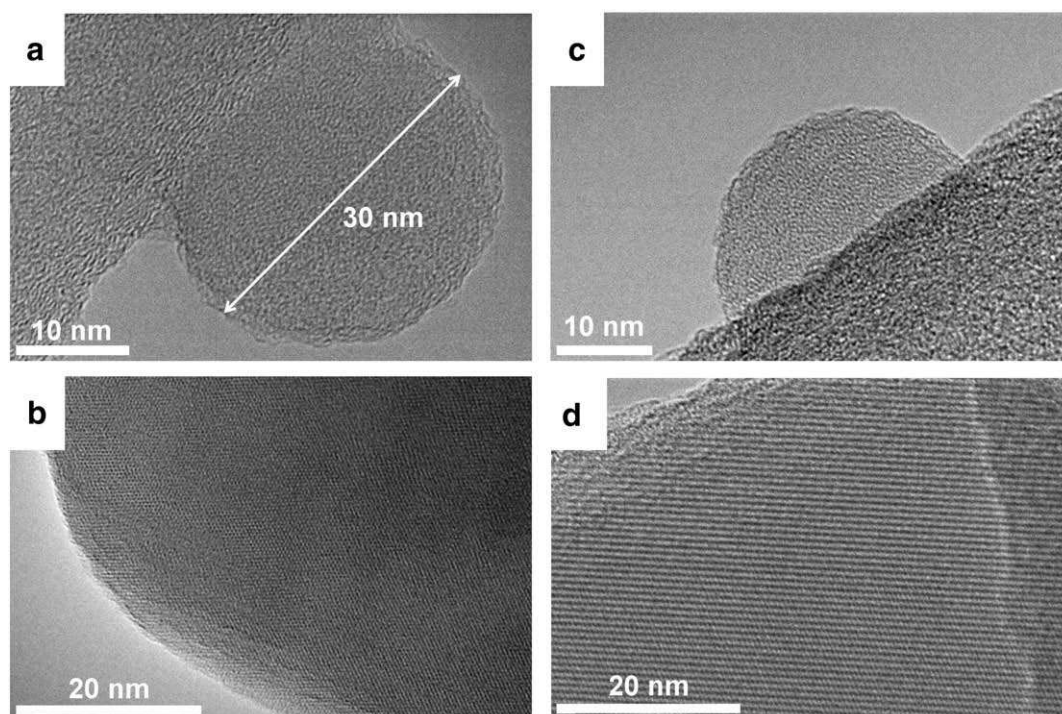


Fig. 2. HRTEM structure images of pure boron deposited by fs-PLD (a–b) and ns-PLD (c–d). Particles (a) and (c) are amorphous. Particles (b) and (d) are crystallized.



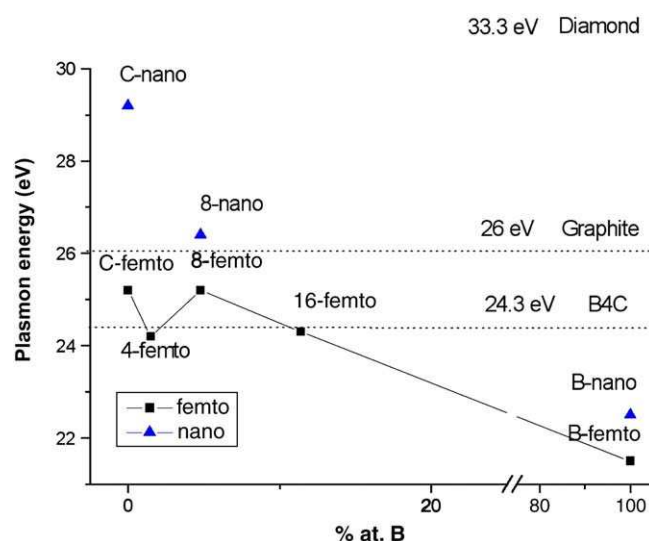


Fig. 3. Plot of the plasmon energy values for the pure and boron-doped DLC films, versus the atomic B concentration measured by EELS. Reference values for a-C, B<sub>4</sub>C, graphite and diamond are indicated.

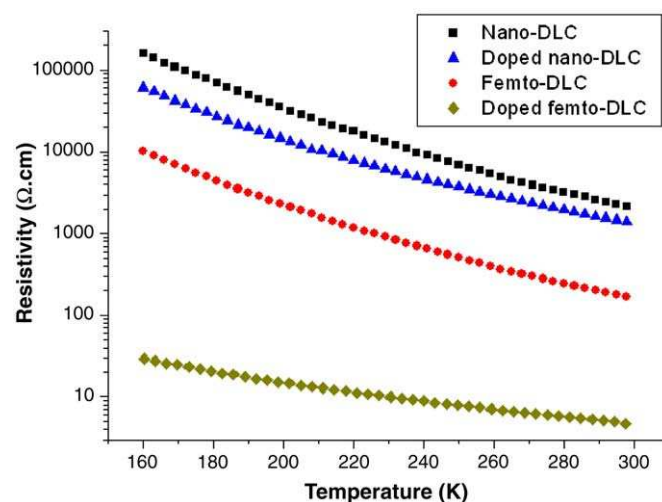


Fig. 5. Resistivity variation of pure DLC and 8% boron-doped DLC versus temperature on a semilogarithmic scale.

[36] indicating an increased number of B–C bonds in the film structures. Thereby, the pure boron film does not exhibit this transition and it is hardly visible in the sample with the lowest boron doping due to the absence of long range order. Similarly, the C K-edge exhibits an increase of the  $1s \rightarrow \pi^*$  transition (typically seen for  $sp^2$  hybridization) and could be attributed to a larger size of graphitic domains. It is worth mentioning that the 8-ns film compared to its analogous 8-fs shows a less intense  $\pi$  transition that could be related to an increased  $sp^3$  character in agreement with the conclusion obtained by the energy position of the plasmon peak. Besides, an energy shift in the ionization edge of  $\approx 2$  eV is observed, approaching the value recorded for the B<sub>4</sub>C compound.

The resistivity vs. temperature of pure and 8% boron-doped DLC films have been measured and are shown in the Fig. 5. The conductivity of the doped and pure DLC samples decreases as the temperature is lowered. Thus, the ns- and fs-DLC exhibit a metal to insulator transition. The introduction of boron in the carbon network leads to a decrease of the resistivity with both laser used for deposition. This behaviour is opposite to the observations reported by Tian et al. [13], where the resistivity of the boron-doped DLC film

shows a small decrease for a small amount of boron (1%) and finally increases with boron content for larger amount. The deposition technique is quite the same (ns-PLD with ultraviolet wavelength) thus the difference is not due to the laser parameters. Tian used a mixed target, with therefore an homogeneous spreading of the boron atoms in the DLC matrix. In our process, the boron particles impinge the substrate with a large kinetic energy. This may increase the  $sp^2$  hybridization amount in the DLC matrix and finally lowers the conductivity. Indeed, as reported in an earlier study of a-C:Ni and a-C:Ta films deposited by fs-PLD [37], the introduction of metallic nanoparticles in the DLC film by alternative ablation of metallic and graphite targets leads to a decrease of the  $sp^3$  content, due to the graphitization by impingement of the clusters of the doping materials. This is in good agreement with the EELS results which indicate an increase of the size of the graphitic domains. The increase of resistivity with boron doping has been also reported by Chhowalla who used a filtered cathodic vacuum arc process [7]. However, the decrease of resistivity with boron doping is consistent with Ronning and Kleinsorge results [5,8]. They used respectively mass separated ion beam deposition and filtered cathodic vacuum arc. This boron doping effect has been observed likewise for hydrogenated DLC deposited by PECVD [38]. Thus the success of the boron doping does not depend on the deposition process. The difference of behaviour may be explained theoretically. Indeed, Gambirasio reported that boron incorporation can deplete the number of electrons at the Fermi level available for variable range hopping conductivity or increase it depending on the sites filled by the boron atoms [39].

The higher resistivity of the ns-DLC compared to the fs-DLC may be attributed to the higher  $sp^3$  content in the ns-DLC. The increase of conductivity due to boron incorporation appears to be more important with the fs-PLD process. With boron doping, the resistivity is two decades lower for the fs-DLC whereas the decrease is less than one decade for the ns-DLC. This may be attributed to a higher carbon network graphitization due to the impingement of large and numerous nanoparticles of boron in the case of fs-PLD. The difference in the incorporation mode of boron in fs-PLD and ns-PLD may also affect the nature and proportion of boron–carbon bonds in the film, which certainly influence the electrical properties of the films. These results are in agreement with EELS conclusions already discussed above, by considering the plasmon peaks, the C K- and B K-edges of the samples under study.

The behaviour of the temperature coefficient of resistance, labeled  $\alpha$ , can be seen on Fig. 6. As described previously [19], this parameter is used to define the thermometer sensibility. Indeed, for a small

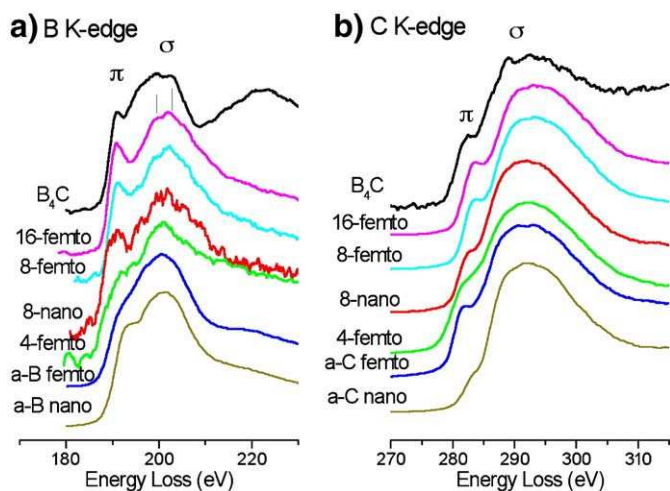


Fig. 4. Experimental B K-edge (a) and C K-edge (b) ELNES spectra for the a-C:B films. Spectra are shifted and scaled for comparison. The vertical axis (not represented) represents the intensity (arbitrary units).

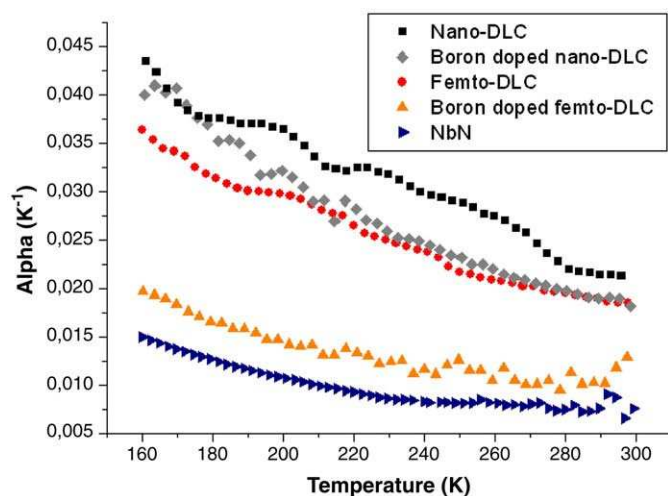


Fig. 6. Temperature coefficient of the resistance for pure DLC and 8% doped DLC as compared to highly nitrogen-doped niobium (NbN).

difference of temperature, the higher  $\alpha$  is, the larger the variation of the relative resistance is. The doped or pure ns-DLC presents a better coefficient than the fs-DLC. Moreover, these coefficient are significantly higher than the typical value of 0.01 related to regular NbN thin films, a common thermometer used for sensitive thermal measurements [21,40]. In addition, this difference is accentuated as the temperature decreases. However, the applications for the ns-DLC films may be limited because of their very high resistivity. In both deposition processes, the doping seems to decrease the coefficient. The effect appears to be more significant for the boron-doped fs-DLC.

#### 4. Conclusion

Boron-doped diamond-like carbon thin films have been synthesized by nanosecond and femtosecond pulsed laser ablation. Those films have been compared to pure DLC films deposited in similar conditions. The main conclusions of the present study are the following:

- The successful use of low laser fluence for boron deposition and high laser fluence for carbon deposition by nanosecond PLD allows to ensure an atomic dilution of boron in the boron-doped DLC films. On the opposite, femtosecond PLD produces a nanostructured film consisted by boron nanoparticles (100 nm range) embedded in the carbon matrix.
- Both fs-PLD and ns-PLD produce amorphous and nanocrystallized boron structures, as observed by HRTEM. The exact crystallographic structure of crystallized boron has not been yet elucidated.
- EELS spectra (low-loss region and C-K/B-K near edge) allow to compare the a-C:B films under study with graphite, diamond, amorphous carbon and boron carbide references. We confirm that the ns-DLC is more “diamond-like” than the fs-DLC. Increasing the boron content is consistent with an increase of the B-C bond concentration and an increment of atomic arrangement in a more graphitic-like configuration of the films.
- Electrical measurements show that a wide range of resistivity can be obtained, by varying the deposition parameters or including foreign atoms. Indeed, boron doping decreases the DLC resistivity. The decrease of resistivity appears more spectacular with the fs-PLD method. The electrical conductivities of fs-DLC thin films are higher than those deposited by ns-PLD. These different electrical properties probably depend on the  $sp^3$  content, B-C bonds and size of graphitic domains.

- The boron-doped DLC thin films present high temperature coefficients of resistance and are promising films for thermometric applications.

Other nanostructural characterizations (including multiwavelength RAMAN spectroscopy) and surface properties investigations (including mechanical and tribological ones) are presently in progress and will be published in the near future.

#### Acknowledgments

The authors acknowledge the Région Rhône-Alpes and the ANR (French National Agency of Research) for financial supports.

#### References

- [1] C. Donnet, A. Erdemir, *Tribology of diamond-like carbon films*, Springer, 2008.
- [2] J. Robertson, *Mat. Sci. Eng.* 37 (2002) 129.
- [3] F. Garrelie, N. Benchikh, C. Donnet, R.Y. Fillit, J.N. Rouzaud, J.Y. Laval, A. Pailleret, *Appl. Phys.* A 90 (2008) 211.
- [4] R. Maalouf, H. Chebib, Y. Saikali, O. Vittori, M. Sigaud, F. Garrelie, C. Donnet, N. Jaffrezic-Renault, *Talanta* 72 (2007) 310.
- [5] C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, H.C. Hofäss, R.G. Downing, G.P. Lamaze, *Diam. Relat. Mater.* 4 (1995) 666.
- [6] W. Kautek, S. Pentzien, A. Conradi, J. Krüger, K.W. Brzezinka, *Appl. Surf. Sci.* 106 (1996) 158.
- [7] M. Chhowalla, Y. Yin, G.A. Amaratunga, D.R. McKenzie, T. Frauenheim, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2344.
- [8] B. Kleinsorge, A. Ilie, M. Chnowalla, W. Fukarek, W.I. Milne, J. Robertson, *Diam. Relat. Mater.* 7 (1998) 472.
- [9] H.F. Cheng, F.Y. Chuang, C.H. Tsai, W.C. Wang, C.M. Huang, I.N. Lin, *Appl. Surf. Sci.* 142 (1999) 504.
- [10] D. Zhang, D.M. Davalle, W.L. O'Brien, D.N. McIlroy, *Surf. Sci.* 461 (2000) 16.
- [11] Z.Q. Ma, B.X. Liu, *Sol. Energy Mater. Cells* 69 (2001) 339.
- [12] Y. Suda, Y. Suganuma, Y. Sakai, K. Suzuki, J. Tsujino, N. Homma, *Appl. Surf. Sci.* 197–198 (2002) 603.
- [13] X. Tian, M. Rusop, Y. Hayashi, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) L970.
- [14] X.M. Tian, M. Rusop, Y. Hayashi, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 77 (2003) 105.
- [15] J. Podder, M. Rusop, T. Soga, T. Jimbo, *Diam. Relat. Mater.* 14 (2005) 1799.
- [16] P.N. Vishwakarma, S.V. Subramanyam, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 113702.
- [17] M. Tan, J. Zhu, J. Han, X. Han, L. Niu, W. Chen, *Scr. Mater.* 57 (2007) 141.
- [18] M. Tan, J. Zhu, J. Han, W. Gao, L. Niu, J. Lu, *Diam. Relat. Mater.* 16 (2007) 1739.
- [19] A. Sikora, A. Berkesse, O. Bourgeois, J.L. Garden, C. Guerret-Piécourt, A.S. Loir, F. Garrelie, C. Donnet, *Appl. Phys.* A 94 (2009) 105.
- [20] A. Sikora, A. Berkesse, J.L. Garden, C. Guerret-Piécourt, J.N. Rouzaud, A.S. Loir, F. Garrelie, C. Donnet, *Solid State Science* 11 (2009) 1738.
- [21] O. Bourgeois, E. André, C. Macovei, J. Chaussy, *Rev. Sci. Instrum.* 77 (2006) 126108.
- [22] B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, S.I. Anisimov, *Appl. Phys.* A 79 (2004) 767.
- [23] L.V. Zhigilei, *Appl. Phys.* A 76 (2003) 339.
- [24] A. Miotello, R. Kelly, *Appl. Phys.* A 69 (1999) 67.
- [25] V.N. Tokarev, A.F.H. Kaplan, *Lasers Eng.* 7 (1998) 295.
- [26] R. Teghil, L. D'Alessio, A. Santagata, M. Zaccagnino, D. Ferro, D.J. Sordet, *Appl. Surf. Sci.* 210 (2003) 307–317.
- [27] S. Amoroso, G. Ausanio, R. Bruzzese, L. Gagnaniello, L. Lanotte, M. Vitiello, X. Wang, *Appl. Surf. Sci.* 252 (13) (2006) 4863.
- [28] J. Perriere, E. Millon, W. Seiler, C. Boulmer-Leborgne, V. Craciun, O. Albert, J.C. Loulergue, J. Etchepare, *J. Appl. Phys.* 91 (2) (2002) 690.
- [29] O. Albert, S. Roger, Y. Glinec, J.C. Loulergue, J. Etchepare, C. Boulmer-Leborgne, J. Perriere, E. Millon, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 76 (2003) 319.
- [30] S. Eliezer, N. Eliaz, E. Grossman, D. Fisher, I. Gouzman, Z. Henis, S. Pecker, Y. Horovitz, M. Fraenkel, S. Maman, Y. Lereah, *Phys. Rev.* B 69 (2004) 144119.
- [31] S. Amoroso, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, M. Vitiello, X. Wang, G. Ausanio, V. Iannotti, L. Lanotte, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 4502.
- [32] S. Amoroso, G. Ausanio, R. Bruzzese, M. Vitiello, X. Wang, *Phys. Rev.* B71 (2004) 33406.
- [33] S. Amoroso, G. Ausanio, C. de Lisio, V. Iannotti, M. Vitiello, X. Wang, L. Lanotte, *Appl. Surf. Sci.* 247 (2005) 71.
- [34] T. Katsuno, C. Godet, J.C. Orlianges, A.S. Loir, F. Garrelie, A. Catherinot, *Appl. Phys.* A81 (2005) 471.
- [35] H.K. Schmid, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 6 (1995) 99–111.
- [36] K. Hoffmann, R. Gruehn, B. Albert, Z. Anorg. Allg. Chem. 628 (2002) 2691–2696.
- [37] N. Sbai-Benchikh, PhD Thesis, University Saint-Etienne, France (2005).
- [38] S.R.P. Silva, *Diam. Relat. Mater.* 12 (2003) 151–158.
- [39] A. Gambirasio, M. Bernasconi, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 12007.
- [40] O. Bourgeois, S. Skipetrov, F. Ong, J. Chaussy, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 057007.